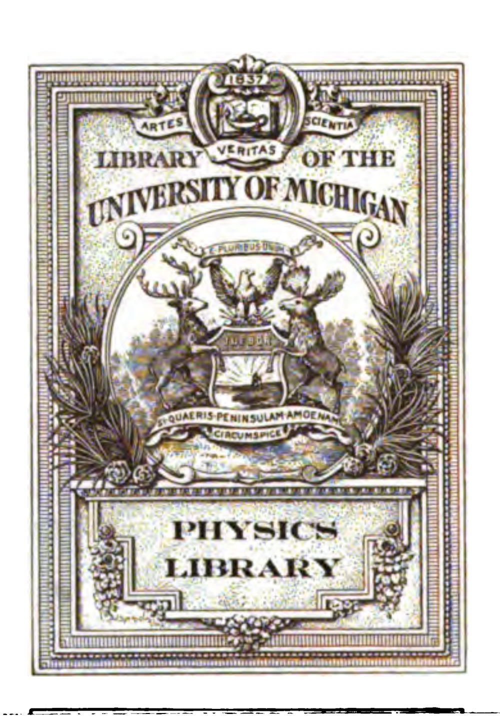





1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE
PHYSICS
LIBRARY

Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus

In fünf Bänden

Bearbeitet von

Prof. Dr. **F. Auerbach**-Jena, Prof. Dr. **K. Baedeker**†-Jena, Prof. Dr. **A. Becker**-Heidelberg, Dr. **E. Bräuer**-Charlottenburg, Prof. Dr. **P. Cermak**-Giessen, Prof. Dr. **H. Diesselhorst**-Braunschweig, Prof. Dr. **A. Eichenwald**-Moskau, Prof. Dr. **A. Gehlhoff**-Berlin, Prof. Dr. **E. Gehrcke**-Charlottenburg, Prof. Dr. **H. Geiger**-Charlottenburg, Prof. Dr. **G. v. Hevesy**-Kopenhagen, Dr. **R. v. Hirsch**-München, Prof. Dr. **W. Jaeger**-Berlin, Prof. Dr. **J. Königsberger**-Freiburg i. B., Prof. Dr. **K. F. W. Kohlrausch**-Wien, Prof. Dr. **O. Lummer**-Breslau, Prof. Dr. **E. Riecke**†-Göttingen, Prof. Dr. **W. H. Schmidt**†-Giessen, Prof. Dr. **E. Schrödinger**-Jena, Prof. Dr. **E. v. Schweidler**-Innsbruck, Prof. Dr. **R. Seeliger**-Greifswald, Prof. Dr. **M. v. Smoluchowski**†-Lemberg, Prof. Dr. **M. Trautz**-Heidelberg, Prof. Dr. **W. Voigt**†-Göttingen

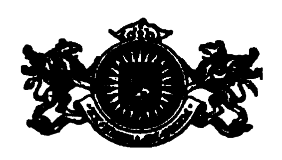
Herausgegeben von

Prof. Dr. L. Graetz

Band II

Stationäre Ströme

Mit 335 Abbildungen im Text



Leipzig
Verlag von Johann Ambrosius Barth
1921

Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus

In fünf Bänden

Bearbeitet von

Prof. Dr. **F. Auerbach**-Jena, Prof. Dr. **K. Baedeker** †-Jena, Prof. Dr. **A. Becker**-Heidelberg, Dr. **E. Bräuer**-Charlottenburg, Prof. Dr. **P. Cermak**-Giessen, Prof. Dr. **H. Diesselhorst**-Braunschweig, Prof. Dr. **A. Eichenwald**-Moskau, Prof. Dr. **A. Gehlhoff**-Berlin, Prof. Dr. **E. Gehrcke**-Charlottenburg, Prof. Dr. **H. Geiger**-Charlottenburg, Prof. Dr. **G. v. Hevesy**-Kopenhagen, Dr. **R. v. Hirsch**-München, Prof. Dr. **W. Jaeger**-Berlin, Prof. Dr. **J. Königsberger**-Freiburg i. B., Prof. Dr. **K. F. W. Kohlrausch**-Wien, Prof. Dr. **O. Lummer**-Breslau, Prof. Dr. **E. Riecke** †-Göttingen, Prof. Dr. **W. H. Schmidt** †-Giessen, Prof. Dr. **E. Schrödinger**-Jena, Prof. Dr. **E. v. Schweidler**-Innsbruck, Prof. Dr. **R. Seeliger**-Greifswald, Prof. Dr. **M. v. Smoluchowski** †-Lemberg, Prof. Dr. **M. Trautz**-Heidelberg, Prof. Dr. **W. Voigt** †-Göttingen

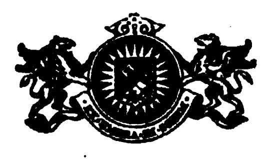
Herausgegeben von

Prof. Dr. L. Graetz

Band II

Stationäre Ströme.

Mit 335 Abbildungen im Text



Leipzig
Verlag von Johann Ambrosius Barth
1921

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

Stationäre Ströme.

Stationäre elektrische Ströme von F. Auerbach.

Absolute Maße und Einheiten von W. Jaeger.

Elektrische Konvektion von A. Eichenwald.

Elektrische Endosmose und Strömungsströme von M. v. Smoluchowski.



Seite

Wärmeerzeugung des elektrischen Stromes von O. Lummer.

Die Akkumulatoren von G. v. Hevesy.



Stationäre elektrische Ströme.

I. Allgemeines.

Von FELIX AUERBACH.

(Die Literatur ist im allgemeinen bis Mitte 1911 berücksichtigt.)

1. Das Phänomen, um dessen Grunderscheinungen und Grundgesetze es sich in dem vorliegenden Artikel handeln soll, ist der elektrische Strom. Dieser Name des Phänomens ist bezeichnend für die erkenntnistheoretische Methodik und für die geschichtliche Entwickelung der Ideen in der Physik im allgemeinen und in der Elektrizitätslehre im besonderen. Denn wenn von einem „elektrischen Strome" gesprochen wird, so ist das, mindestens in der Mehrzahl der Fälle und gerade in den experimentell einfachsten nicht der Ausdruck von Tatsachen, es ist das vielmehr ein Bild, durch das jenes Phänomen der Anschauung und dem Verständnis näher gebracht werden soll. Und dieses Bild ist offenbar hergenommen von einem anderen Falle, in dem es kein Bild, sondern der, wenigstens allem Anscheine nach, unmittelbare Ausdruck einer wirklich beobachteten Erscheinung ist: vom Strome einer Flüssigkeit. Eine Flüssigkeitsströmung nimmt man tatsächlich direkt wahr, im einfachsten Falle freilich, dem der stationären (von der Zeit unabhängigen) Strömung, nur auf Grund gewisser, fast immer vorhandener oder, wenn nicht vorhanden, durch kleine Kunstgriffe leicht herstellbarer Nebenumstände. Bei einer absolut homogenen, stationär strömenden Flüssigkeit würde man nämlich, da jeder Flüssigkeitsteil an dem Orte, an dem er sich in einem bestimmten Augenblicke befindet, im nächsten durch einen genau gleichen Flüssigkeitsteil ersetzt wird, nicht das geringste sehen, wenn nicht in der Wirklichkeit stets gewisse kleine Unregelmäßigkeiten vorhanden wären, wenn nicht kleine Körperchen festen oder gasförmigen Zustandes an der Bewegung teilnähmen und wenn nicht schließlich das Auge durch das Ohr unterstützt würde, das den durch die Bewegung verursachten Schall empfindet. Gehen wir aber der Sache auf den Grund und sehen wir von allen derartigen, dem Hauptphänomen fremden Kennzeichen ab, so erhalten wir Kenntnis von der Strömung ausschließlich durch eine einzige, aber entscheidende Beobachtung: durch die Beobachtung, daß am Anfange des Bettes (odes Rohres) das Wasser verschwindet, daß es hier immer geringer an Menge wird; und daß andererseits am Ende des Bettes (oder Rohres), wo vielleicht ursprünglich überhaupt kein Wasser vorhanden war, sich solches in immer größerer Menge ansammelt. Soll der Strömungsprozeß dauernd aufrecht erhalten werden, so muß man dem oberen Bassin dauernd Wasser zuführen, um das abgeflossene zu ersetzen; und man muß das untere Bassin mit einem Abflusse versehen, damit es nicht überlaufe. Das Wesentliche und ursprünglich Empirische des Phänomens besteht also darin, daß an einer Raumstelle Flüssigkeit verschwindet, an einer anderen ebensoviel Flüssigkeit auftaucht; und dieser Transport von Materie heißt eben Strom; er

ist, wie man weiß, übrigens nicht auf den flüssigen Aggregatzustand beschränkt, er kann ebensogut auch bei Gasen und, unter besonderen Umständen (z. B. bei den Gletschern) auch bei den festen Körpern auftreten.

Schalten wir nun, ehe wir zum elektrischen Strome übergehen, ein Zwischenglied ein, den Wärmestrom! Hier geht das Bild des Stromes schon über die Wiedergabe des Tatsächlichen hinaus; aber es ist von einer gewissen Unmittelbarkeit doch insofern, als wir ein spezifisches Sinnesorgan für das Phänomen besitzen; als wir, wenn wir mit der warmen Hand einen kalten Körper berühren, den Wärmestrom direkt empfinden, d. h. den Vorgang, daß unserer Hand Wärme entzogen wird. Sehen wir von allem Hypothetischen ab, so ist das Wesentliche auch hier, daß die Temperatur an einer Raumstelle sinkt, an einer anderen steigt, und daß sie an beiden Stellen nur konstant erhalten werden kann, wenn dort immer aufs neue Wärme erzeugt, hier die auftretende Wärme immer von neuem anderweitig untergebracht wird. Wollen wir aber, darüber hinaus, das Bild des Stromes festhalten und ausgestalten, so müssen wir besondere Vorstellungen über die Natur der Materie und über die Natur der Wärme entwickeln. Von der Wärme wissen wir, daß sie Energie ist; fügen wir die speziellere Annahme hinzu, daß sie kinetische Energie sei, so müssen wir der Materie atomistische Struktur beilegen und uns vorstellen, daß die kinetische Energie von Teilchen zu Teilchen übertragen wird. Diese Übertragung von kinetischer Energie bildet hier den Strom, ein Transport von Materie selbst findet nicht statt.

Wie aber verhält es sich mit dem elektrischen Strom? Hier sind wir, da wir einen spezifischen elektrischen Sinn nicht besitzen, ganz auf die objektiv festzustellenden Tatsachen angewiesen. Zunächst die Grundtatsache, daß an einer Raumstelle der elektrische Zustand an Intensität abnimmt und dafür an einer anderen zunimmt, und daß wir, um diese Intensität — und damit das Phänomen des Stromes — aufrecht zu erhalten, dauernd für Nachwuchs sorgen müssen. Wie wir dabei die Intensität des elektrischen Zustandes kennzeichnen, ob durch die Ladungstärke oder durch die Spannung (das Potential) oder durch das Feld, das kommt hier zunächst nicht in Betracht; es genügt zu sagen: eine den elektrischen Zustand quantitativ kennzeichnende Größe nimmt an einer Stelle ab, an einer anderen zu; und diese Tatsache wird unter dem Bilde des elektrischen Stromes beschrieben.

Nun fragt sich weiter: Was strömt denn eigentlich beim elektrischen Strome? Denn ohne Beantwortung dieser Frage bleibt das Bild abstrakt und für die weitere Ausgestaltung unbrauchbar. Das Strömende könnte, wie beim Flüssigkeitsstrom, etwas Konkretes, nämlich Materie, sein; oder es könnte, wie bei der Wärme, etwas Abstraktes sein (wenn man diese nicht sehr passenden Ausdrücke einmal gelten lassen will), also, da es etwas anderes, der Materie Ebenbürtiges nicht gibt, Energie. Ist es Materie, so muß man es mit der gewöhnlichen Wage; ist es Energie, so muß man es, um es kurz auszudrücken, mit der Energiewage feststellen können; im letzteren Falle könnte man sich allenfalls auch dabei genügen lassen, zu sagen: da der Versuch mit der Massenwage negativ ausgefallen ist, muß es Energieströmung sein. Hier nun, bei der Antwort, die die Natur auf unsere Frage gibt, zeigt sich die Komplikation des elektrischen Phänomens. Während nämlich beim Flüssigkeitsstrom die erste, beim Wärmestrom die zweite Antwort erteilt wird, jede aber klipp und klar und auf alle Fälle anwendbar, ist hier die Auskunft zwiespältig und lautet: es gibt das eine und es gibt das andere. Bei der großen Mehrzahl der festen Körper findet, wie sich auf Grund der allerminutiösesten Untersuchungen herausgestellt hat, irgendein Transport von Materie nicht statt; man vergleiche hierzu namentlich die Versuche von RIECKE[1]), bei denen zwischen zwei Kupferzylindern

[1]) E. RIECKE, Phys. Ztschr. 2. 639. 1901.



sich ein Aluminiumzylinder befand, und der ganze Zylinder ein Jahr lang vom Strome (nahezu 1000 Amperestunden) durchflossen wurde, ohne daß sich ein Transport von Materie hätte feststellen lassen. Übertragen wird also, wie bei der Wärme, nur ein Zustand; hier der elektrische Zustand, die elektrische Ladung, die elektrische Spannung, das elektrische Feld. Sicherlich ist das, was übertragen wird, Energie (denn etwas anderes gibt es nicht in diesem Betrachte); aber ebenso sicher ist es nicht Energie, die an Materie, also, wenn man sich auf den Boden der Atomistik stellt, an die Atome gebunden ist; denn diese bleiben ja am Orte, und die einzige Energie von Atomen, die am Orte bleiben, ist die Wärme.

Hier nun hat die Hypothesenbildung weitesten Spielraum, und man kann an der Hand der geschichtlichen Entwickelung verfolgen, wie sie hin- und herschwankt. Zuerst wurden besondere Fluida eingeführt, die, ohne wägbar zu sein, den elektrischen Zustand verkörpern sollten. Später machte man sich von diesem grobsinnlichen Bilde unabhängig und baute die Theorie des elektrischen Stroms rein formal auf dem Begriff der Ladung und Spannung auf, wodurch man sehr schön bis zu einem gewissen Punkte gelangte, weiter aber nicht. Da inzwischen die Feldtheorie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen in den Vordergrund des Interesses getreten war, dehnte man sie auch auf unser Phänomen aus und zwar in einer, wie man sagen darf, geradezu radikalen Weise, indem man nämlich erklärte, es gebe überhaupt keinen elektrischen Strom, es sei das nur eine durch das besondere Verhalten des Feldes in der Nähe von Metallen vorgetäuschte Erscheinung; der Vorgang selbst spiele sich lediglich im Felde ab. Indessen sah man sich auch hierdurch nicht befriedigt, und man nahm, ohne der Feldtheorie im übrigen zu nahe zu treten, die eigentliche Stromtheorie wieder auf, aber in neuem Gewande, indem man die elektrischen Fluida durch eine besser ausgestaltete Verkörperung des elektrischen Zustandes ersetzte, durch die Elektronen, die nunmehr das sind, was transportiert wird, die also jetzt die Träger des elektrischen Stromes sind.

Das ist, wie gesagt, der eine Fall. Der andere ist der, wo ganz offensichtig im elektrischen Strome Materie transportiert wird, nämlich bei den Flüssigkeiten (und bei den Gasen, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden soll). Nun ist es ganz klar: erstens, daß auch hier die Hauptsache natürlich die Übertragung des elektrischen Zustandes ist; und es liegt kein Grund vor, diese Rolle nicht auch hier, wie bei den festen Stoffen, den Elektronen zu übertragen; und zweitens, daß, wenn hier außer dem Elektronentransport auch Transport ponderabler Materie beobachtet wird, doch dieser Transport von ganz anderem Charakter wie jener sein muß. Denn ein einseitiger Transport kann doch nur für dasjenige Substrat stattfinden, das am oberen Stromende verschwindet oder, wenn es nicht verschwinden soll, immer neu ergänzt werden muß; das ist aber die elektrische Ladung, also das, was wir zurzeit unter dem Bilde der Elektronen erfassen. Wenn außerdem vom oberen Ende auch ponderable Materie fortgeschafft und zum unteren Stromende geleitet wird, so muß dafür Ersatz geleistet werden, soll nicht die Kontinuität und damit die Möglichkeit für eine Strömung überhaupt beseitigt werden; es muß also notwendigerweise ein Gegenstrom vom unteren zum oberen Ende stattfinden. Die Träger dieser beiden Ströme sind die Bestandteile der Molekeln, die Atome oder, wie sie eben wegen ihrer Wanderung genannt werden, die Ionen; inwieweit sie schon vor dem elektrischen Prozeß als selbständige Einheiten vorhanden sind oder erst durch diesen erzeugt werden, gehört nicht hierher.

Wie man sieht, handelt es sich um zwei ganz verschiedene Arten von Strömung: bei der metallischen (wie man sie gewöhnlich nennt, obgleich sie nicht ausschließlich die Metalle betrifft) eine Wanderung der Elektronen durch die ruhenden Ionen oder Molekeln hindurch, bei der elektrolytischen (wie die zweite Art aus naheliegenden Gründen heißt) eine von den Ionen als Trägern

besorgte Konvektion der Elektronen; nur mit der weiteren Maßgabe, daß der Ionenstrom doppelseitig sein muß, der Elektronenstrom aber bloß einseitig zu sein braucht, so daß also gewissermaßen die hinabfahrenden Ionenzüge beladen, die hinauffahrenden aber leer sind; im übrigen steht natürlich nichts im Wege, auch die Elektronenwanderung doppelseitig aufzufassen.

2. Wir müssen nun das Problem des elektrischen Stromes noch nach einer anderen Seite hin untersuchen.

Jeder Strom stellt eine Störung des Gleichgewichts dar. Vom elektrischen Gleichgewicht, also vom elektrostatischen Zustande, ist bereits im ersten Bande dieses Werkes gehandelt; und es ist dort schon erörtert worden, muß aber hier wiederholt werden, unter welchen Umständen eine derartige Gleichgewichtsstörung eintritt. Nehmen wir an, das vordere Ende einer Porzellanstange werde elektrisch geladen; dann verbleibt es bei dem somit hergestellten Zustande: die geladene Stelle bewahrt ihre Ladung in unveränderter Stärke, die übrigen Teile der Stange bleiben unelektrisch; man nennt Porzellan einen Isolator oder Nichtleiter. Bei einer Kupferstange dagegen findet man nach unmeßbarer (oder nur schwer meßbarer) Zeit die ganze Stange elektrisch geladen, und die Stärke dieser Ladung ist, spezifisch genommen, natürlich sehr gering im Verhältnis zur Ladung der ursprünglichen Ladungsstelle. Diese hat sich eben in Form eines momentanen Stromes über die ganze Stange ausgebreitet; Kupfer ist, wie man sagt, ein Leiter des elektrischen Zustandes. Durch Porzellan kann kein Strom fließen, wohl aber durch Kupfer.

Den besprochenen Gegensatz können wir nun auch energetisch auffassen. Die Ladung einer Stelle eines Isolators führt zu einem statischen Gleichgewicht, führt zur Erhaltung der elektrischen Energie am Orte und mit der Zeit. Die Ladung einer Stelle eines Leiters dagegen führt zu einer Ortsänderung, zu einer Wanderung der Energie und zwar, wie wir sogleich hinzufügen können, stets in der Richtung von der Stelle höheren zur Stelle niederen Potentials (gerade wie bei der Wärme von der Stelle höherer zur Stelle tieferer Temperatur). Es ist das ein „freiwilliger" Prozeß, und er ist, wie jeder solche, mit einer Zerstreuung von Energie verknüpft; wenn nicht in anderer Form, findet sich die zerstreute Energie wieder in der Form von Wärme, der stromdurchflossene Leiter wird erhitzt. Damit dieser freiwillige Prozeß sich abspielen könne, muß freilich vorher eine Differenzierung vorhanden gewesen sein oder sie muß, wenn sie nicht vorhanden war, durch einen erzwungenen Prozeß geschaffen werden: das ist die Ladung der primären Erregungsstelle des Leiters. Erzeugung elektrischer Ladung ist immer ein Steigerungsprozeß und muß daher durch anderweitigen Energieaufwand mehr als kompensiert werden; der elektrische Strom ist immer ein Zerstreuungsprozeß und führt damit zur Entwertung der Energie. Wie groß die Opfer sind, die man bei der Erzeugung der Elektrizität bringen muß, wird von der Art dieser Erzeugung abhängen: bei der thermischen Erzeugung, wie sie in den Thermoelementen stattfindet, wird das Opfer, entsprechend der niederen Form der erzeugenden Energie, sehr groß, der Wirkungsgrad sehr klein sein; bei der chemischen (sogenannten galvanischen) Erzeugung wird der Wirkungsgrad schon größer und bei der dynamischen (den elektrischen Maschinen) am größten sein.

Die Erwärmung des Leiters ist das einzige handgreifliche Zeugnis dafür, daß in ihm etwas vorgeht, während die Ladung seines Kopfendes zusammenfällt, so daß sie fortwährend ergänzt werden muß. Hierzu ist aber zweierlei zu bemerken. Erstens, daß die Erwärmung unmöglich etwas primär und wesentlich mit dem Stromphänomen Zusammenhängendes sein kann; denn durch Herabminderung des Widerstandes läßt sie sich, ceteris paribus, so klein machen wie man irgend will; und in einer sehr ausgedehnten leitenden Masse könnten intensive Ströme bestehen, ohne daß eine nennenswerte Erhitzung stattfände.

Und zweitens fragt es sich noch, ob diese Erwärmung wirklich die Folge eines primären inneren Vorganges ist oder ob sie etwa nur auftritt vermöge eines Prozesses, der von außen in den Leiter hineingetragen wird. Die ältere Theorie nahm das erstere an, die Feldtheorie entscheidet sich für das letztere. Dabei wird sie gestützt durch die Tatsache, daß alle übrigen sogenannten Wirkungen des elektrischen Stromes, der angeblich den Leiter durchfließt, sich nicht in ihm, sondern im äußeren Felde bemerklich machen, so namentlich die magnetische Ablenkung. Nach der älteren Theorie ist man gezwungen, solche Wirkungen in die Klasse der Fernwirkungen zu verweisen, nach der neuen ist sie eine primäre Felderscheinung. Nach ihr erfolgt die eigentliche Wanderung der Energie von der Erzeugungsstelle aus nicht in dem Leiter, sondern in dem ihn umgebenden Medium, das, weil es nicht „leitet", sondern nur polarisiert, d. h. in Spannungs- oder Schwingungszustände versetzt werden kann, den Namen Dielektrikum erhalten hat. Und diese Wanderung regelt sich nach dem von Poynting aufgestellten Satze, wonach der Energievektor sowohl auf dem elektrischen wie auf dem magnetischen Vektor, also auf der von ihnen gebildeten Ebene senkrecht steht. In der Umgebung eines Drahtes verlaufen nun die elektrischen Kraftlinien naturgemäß parallel mit ihm, also „axial", die magnetischen „peripherisch", die Energielinien somit „radial" von außen nach innen. So treten sie fortwährend und überall in den Draht hinein; und da im Innern die Energie nicht bestehen kann, wird sie hier in Energie niederer Art, in Wärme verwandelt. Während also die Energie der alten Anschauung im Leiter schwamm, dringt die Energie der neuen Anschauung von außen in ihn hinein. Für den Gegensatz dieser beiden Anschauungen hat man zahlreiche Bilder ersonnen; hier möge eines Platz finden, das den Fehler starker Trivialität, aber den Vorzug großer Anschaulichkeit und (soweit das bei einem Gleichnisse möglich ist) vollkommener Treue hat. Denken wir uns eine Wiese, die in der Mitte von einem geradlinigen Bewässerungskanal durchflossen wird. Nach der Ernte läßt man das Wasser ab und findet nun im Graben erstens tote Fischchen, zweitens aber tote Ratten; jene liegen der Länge, diese der Quere nach im Graben; jene wurden, im Strome schwimmend, von der Trockenlegung überrascht, diese waren vor der Sense des Mähers in den Graben geflohen und sind dort sofort zugrunde gegangen. Die Fischchen sind die Repräsentanten der alten, eigentlichen Stromtheorie; die Ratten die der neuen, der Feldtheorie; der Graben ist der wirkliche bzw. sogenannte Leiter, die Wiese ist das Dielektrikum; leider ist das Feld des Gleichnisses nur zweidimensional, und daher ist es unmöglich, außer dem elektrischen und dem Energievektor auch noch den magnetischen zu versinnbildlichen.

In der Feldtheorie spielt der Leiter, wie man sieht, eine mehr negative Rolle, indem er nämlich die elektrische Energie als solche vernichtet; eine positive nur insofern, als er die Energie bei ihrer Wanderung durch das Feld an sich heranlockt, also sozusagen als „Energiefalle" funktioniert. Gerade hierdurch aber sorgt er für unaufhörlichen Nachschub von Energie, gibt ihrer Wanderung also die Direktion und wird damit zur Achse des Feldes, so daß die Täuschung, als ob er selbst der Sitz des positiven Vorganges wäre, vollständig wird. Kein Wunder, daß man ihn lange Zeit als den wahren Sitz des Phänomens ansah und auch neuerdings, im Besitze der Feldtheorie, wieder zur Ausgestaltung dieser Vorstellung zurückgegriffen hat. Übrigens ist, wie man des weiteren einsieht, der Widerspruch zwischen der Stromtheorie und der Feldtheorie, zwischen Leiter und Nichtleiter (Dielektrikum) nur scheinbar; er kommt, wie das Hertz[1]) sehr treffend ausgedrückt hat, nur dadurch zustande, daß man

[1]) H. Hertz, Gött. Nachr. 1890. — Wied. Ann. **40**. 577. 1890. — Unt. ü. d. Ausbreitung d. elektr. Kraft, Leipzig 1892, p. 206.

die Angabe dessen, was geleitet wird, unterschlägt. Die Metalle sind zweifellos Nichtleiter der elektrischen Energie, sie sind aber ebenso sicher Leiter des scheinbaren Ursprungs dieser Energie, der sogenannten Elektrizität; und es kommt nur darauf an, mit diesem letzteren Worte einen bestimmteren Sinn zu verbinden, als es die ältere Theorie tat: diese Lücke füllt die moderne Theorie aus, indem sie genau festlegt, was in den Leitern strömt, seien es nun, wie in den Metallen, die Elektronen für sich, seien es, wie in den Flüssigkeiten, die mit den Elektronen geladenen Ionen.

3. Wir wollen jetzt die verschiedenen Arten, auf die ein elektrischer Strom entstehen kann, betrachten. Die erste und für den, der seine Betrachtungen über Elektrizität mit der Elektrostatik beginnt, zunächstliegende ist die durch Ladung oder Entladung; der entstehende Strom heißt demgemäß Ladungsstrom beziehungsweise Entladungsstrom. Ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Strömen besteht offenbar nicht, sie treten vielmehr stets zusammen auf, und der Gegensatz liegt nur darin, daß ein Teil des im Zusammenhange stehenden Systems geladen, ein anderer entladen wird, jenes wie dieses im allgemeinen nicht vollständig, sondern nur insoweit, bis die Verteilung der Ladung auf dem ganzen Systeme das gleiche Potential erzeugt; dann herrscht Gleichgewicht, der Strom ist zu Ende. Im allgemeinen ist die Dauer dieser Ströme außerordentlich kurz, sie mißt selbst bei ungewöhnlich ausgedehnten Systemen nur nach Bruchteilen einer Sekunde; und nur, wenn besondere Ladungs- und Kondensatoreigenschaften sich geltend machen, etwas längere Zeit (z. B. in transmarinen Kabeln). Zur näheren Untersuchung eignen sich diese Ströme schon wegen ihrer kurzen Dauer nicht; dann aber auch deshalb, weil ihre Gesetze, infolge der Übereinanderlagerung von Strömungs- und Ladungsvorgängen sehr verwickelt sind (siehe weiter unten). Den ersten Übelstand kann man nun freilich dadurch beseitigen, daß man eine sich dauernd erneuernde Ursache zum Ausgleich schafft, also stets sich erneuernde Ladung; aber das setzt wiederum Anordnungen voraus, die sich schwer in die gewünschte brauchbare Form bringen lassen.

Eine zweite Entstehungsweise von elektrischen Strömen ist die aus mechanischer Energie; sie fußt auf dem Phänomen, daß in einer im Magnetfelde sich bewegenden Drahtspule ein Strom induziert wird; wie man weiß, beruhen hierauf die modernen elektrischen Maschinen, insbesondere die Dynamomaschinen, die für die Erzeugung elektrischer Ströme gegenwärtig an erster Stelle stehen. Indessen liegen für eine prinzipielle Untersuchung auch hier die Verhältnisse sehr ungünstig, hauptsächlich deshalb, weil auf diese Weise zunächst kein stationärer, ja überhaupt kein Gleichstrom, sondern Wechselstrom erzeugt wird, der erst durch besondere Maßnahmen in Gleichstrom umgewandelt werden muß; deshalb und aus anderen Gründen sind hier die Beziehungen zwischen den den Strom charakterisierenden Größen nicht von derjenigen Einfachheit, die für die Fundierung erwünscht ist.

Die dritte Art, wie Ströme entstehen können, ist die Umwandlung chemischer Energie in elektrische; den Ausgangspunkt bildet hier der voltasche Fundamentalversuch und die sogenannte galvanische Kette; bekanntlich ist das auch der historische Gang gewesen, auf dem sich die Lehre von den elektrischen Strömen entwickelt hat. Indessen hat man doch in der ersten Zeit und noch lange hernach mit der Schwierigkeit zu kämpfen gehabt, daß sich der Prozeß nicht mit der gewünschten Exaktheit und Gleichförmigkeit herstellen ließ, weil man nicht über genügend konstante Elemente verfügte; und so kam es, daß sich die ersten exakten Betrachtungen nicht an diesen, den sogenannten hydroelektrischen Strom anknüpften, sondern an einen anderen, den man freilich bei näherer Betrachtung als eine Modifikation des ersteren ansehen kann.

Diese vierte Entstehungsart elektrischer Ströme ist diejenige, bei welcher die erzeugende Energieform die Wärme ist; man nennt sie thermoelektrische Ströme; obgleich sie viel später entdeckt wurden, übernahmen sie doch, wie gesagt, anfangs sogleich die führende Rolle, weil man ihnen in exakterer Weise die Grundgesetze entnehmen konnte. Während nämlich ein hydroelektrischer Strom, wie schon dieser (jetzt veraltete) Name besagt, außer der Anwesenheit von Metallen auch die von Flüssigkeiten voraussetzt (wir kommen auf diesen Punkt gleich noch zu sprechen), wodurch eben jene Komplikation eintritt, genügen zur Erzeugung thermoelektrischer Ströme Metalle; nur müssen die Stellen, wo sie aneinander grenzen, die sogenannten Lötstellen, verschieden temperiert sein. Die verschiedene Temperatur tritt eben hier an die Stelle der chemischen Verschiedenheit, mit dem entscheidenden Unterschiede jedoch, daß es hier nicht wie dort, Leiter zweier Klassen gibt, die erst in ihrem Zusammenwirken die Entstehung des Stromes ermöglichen. Daraus erklärt sich die große historische Bedeutung der Thermoelektrizität für die Erforschung der Gesetze der elektrischen Ströme.

4. Gehen wir nun näher auf die Art ein, wie die verschiedenen, oben charakterisierten Theorien den elektrischen Strom aus den gegebenen Prämissen ableiten, und beginnen wir mit der OHM-KIRCHHOFFschen Theorie, die von der Fluidumstheorie nur das Allernotwendigste benutzt, im übrigen aber den Charakter einer rein formalen Theorie besitzt.

Der Urheber dieser Theorie und überhaupt der erste, der den Versuch machte, dem elektrischen Strome in exakter Weise gerecht zu werden, ist GEORG SIMON OHM. Im Endergebnis seiner Untersuchung ist er bekanntlich überaus erfolgreich gewesen, er hat das Gesetz gefunden, das nach ihm heißt und noch heute unbestritten das Fundamentalgesetz des ganzen Erscheinungsgebietes ist. Dagegen war seine Grundlegung fehlerhaft und somit das richtige Resultat nur ein Produkt günstigen Zufalls; die Richtigstellung und insoweit endgültige Formulierung verdankt man KIRCHHOFF.

OHM[1]) war bei der Ableitung seiner Gesetze der Strömungen in der galvanischen Kette von Voraussetzungen ausgegangen, die nicht in Übereinstimmung mit denen sind, die man zur Erklärung der elektrostatischen Erscheinungen machen muß; im Widerspruch mit diesen hatte OHM angenommen, daß die Elektrizität in einem Leiter sich in Ruhe befindet, wenn sie seinen Rauminhalt mit gleichförmiger Dichte erfüllt; wir wissen aber, daß nicht die Dichte, sondern das Potential an allen Stellen dasselbe sein muß, wenn Gleichgewicht herrschen soll, und daß diese Forderung zwar in einzelnen Fällen, z. B. bei einer Kugel (ohne äußere Einwirkung) auch zu gleicher Dichte, im allgemeinen aber zu sehr ungleichförmiger Verteilung der Elektrizität führt; und daß diese Verteilung sich in allen Fällen (auch im obigen Spezialfalle) auf die Oberfläche beschränkt, während das ganze Innere sozusagen leer ist. Bei dem nahen Zusammenhange zwischen den Gleichgewichts- und den Strömungserscheinungen der Elektrizität ist es nun aber durchaus erforderlich, beide auch theoretisch in Einklang zu bringen. Daß das möglich ist mit Hilfe gewisser Annahmen, die sich auf Fragen beziehen, die in der Theorie der Elektrostatik ganz offen bleiben, hat KIRCHHOFF[2]) gezeigt, und zwar in folgender Weise.

Werden zwei Leiter aus verschiedenem Material, etwa ein Stück Kupfer und ein Stück Zink, die einzeln keine freie Elektrizität enthielten, miteinander in Berührung gebracht, so wird der eine Leiter positiv, der andere negativ elektrisch,

[1]) G. S. OHM, Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet, Berlin 1827. — Neudruck, Leipzig 1887. — Ges. Abhandlungen, Leipzig 1892.

[2]) G. KIRCHHOFF, Pogg. Ann. 75. 189. 1848. — 78. 506. 1849. — Ges. Abhandlungen, p. 33 und 49. — Vorlesungen üb. theoret. Physik 3. 111.

es besteht zwischen ihnen eine elektrische Differenz, deren Betrag im wesentlichen nur von der chemischen Natur der beiden Kontrahenten abhängt. Die Elektrizität, die an der Berührungsstelle erregt ist, nimmt bald eine Gleichgewichtslage an; bei dieser muß notwendig das Potential der gesamten freien Elektrizität in bezug auf alle Punkte eines jeden der beiden Leiter konstant sein; daraus folgt, daß freie Elektrizität sich nicht im Innern der Leiter befinden kann, daß sie also ausschließlich auf ihrer Oberfläche gelagert sein muß, und zwar ein Teil an der Berührungsfläche der beiden Leiter, der andere in den freien Oberflächen. Der konstante Wert, den das Potential für alle Punkte des einen Leiters hat, muß verschieden sein von dem Werte für alle Punkte des anderen Leiters; denn die Rechnung lehrt, daß, wenn beide Werte gleich wären, nirgend freie Elektrizität vorhanden sein könnte, da die Summe aller freien Elektrizität gleich null ist. Nennt man den ersten Wert V_1, den zweiten V_2, so ist die Potentialdifferenz oder kurz die Spannung der beiden Körper:

$$V_{12} = V_1 - V_2 \quad . \tag{1}$$

Wir wollen nunmehr untersuchen, was sich ereignet, wenn wir mehr als zwei, (also der Einfachheit halber) drei Leiter zur Berührung bringen; dabei sind zwei prinzipiell verschiedene Fälle zu unterscheiden. Wenn nämlich der Leiter 1 nur den Leiter 2, dieser aber außerdem noch den Leiter 3 berührt, so wird die Elektrizität auf diesen sich stets ins Gleichgewicht setzen können; es müssen nur die drei Größen V_1, V_2, V_3 konstant und ferner die Größen V_{12} und V_{23} durch die Gleichungen

$$V_{12} = V_1 - V_2 \qquad V_{23} = V_2 - V_3 \tag{2}$$

bestimmt sein, was ohne weiteres möglich ist. In dem anderen Falle dagegen, wo jeder der drei Leiter die beiden anderen berührt, ist die Möglichkeit des Gleichgewichtes an eine Bedingung geknüpft; denn jetzt bestehen die drei Gleichungen

$$V_{12} = V_1 - V_2 \qquad V_{23} = V_2 - V_3 \qquad V_{31} = V_3 - V_1 \tag{3}$$

und folglich, durch Summierung, auch die Gleichung

$$V_{12} + V_{23} + V_{31} = 0 \quad ; \tag{4}$$

dieser Bedingung wird aber nur genügt, wenn alle drei Körper Leiter erster Klasse sind, wenn sie also der Spannungsreihe angehören.

Was geschieht nun, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, wenn also auch nur einer der drei Körper ein Leiter zweiter Klasse ist, also aus der Spannungsreihe herausfällt? In einem bestimmten Augenblicke wird die Verteilung der Elektrizität in dem Systeme eine gewisse sein, wobei es dahingestellt bleibe, ob es auch hier eine reine Oberflächenverteilung ist oder ob die Elektrizität etwa in das Innere eingedrungen ist. Das Potential dieser Verteilung in bezug auf einen Punkt eines der Leiter sei V. Dieses V ist jetzt keine Konstante mehr, sondern eine Funktion der Koordinaten des Punktes, auf den es sich bezieht; daher werden auch die Kräfte eine von null verschiedene Resultante haben, und zwar ist diese Resultante, durch das Potential ausgedrückt, dessen Gefälle (negativer Differentialquotient) in derjenigen Richtung, in der es ein Maximum ist, also in der Richtung, die senkrecht steht auf der Fläche gleichen Potentials; setzt man den Prozeß fort, so kommt man zu den auf den Niveauflächen senkrechten Kraftlinien. Um nun von der Kraft zur Strömung, von den Kraftlinien zu den Stromlinien überzugehen, muß man einen Faktor hinzufügen als Ausdruck für die Leitfähigkeit des Mediums, λ, und findet dann, wenn man

den Querschnitt, durch den die Strömung erfolgt, mit ds, die Stromrichtung mit n bezeichnet, als Menge der einen oder anderen der beiden hypothetischen Fluida, die in der Zeiteinheit hindurchgetrieben wird, d. h. als das, was man kurz als Stromstärke (richtiger wäre Strommenge) bezeichnet, den Ausdruck:

$$i = -\lambda \frac{\partial V}{\partial n} ds \quad , \tag{5}$$

und dieser Ausdruck läßt sich nun verallgemeinern für beliebige Lage und Richtung von s und n, derart, daß z. B. die übertretende Elektrizitätsmenge ein Maximum ist, wenn n senkrecht zur Niveaufläche V konstant liegt, daß sie null ist, wenn n in dieser Fläche liegt, und daß sie für alle Zwischenfälle die durch das Cosinusgesetz gelieferten Werte hat. Zugleich ergibt sich, daß, wenigstens wenn λ im ganzen Medium denselben Wert hat, die Kraftlinien zugleich die Stromlinien sind.

Die in der vorstehenden Gleichung enthaltene Hypothese hat sich nicht allgemein als zulässig erwiesen; vielmehr nur in denjenigen Fällen, in denen die Strömung stationär oder quasistationär ist, d. h. in denen die Vorgänge an einem und demselben Orte sich mit der Zeit entweder überhaupt nicht oder doch nur sehr langsam ändern; in anderen Fällen treten neue Erscheinungsglieder auf, die dazu zwingen, die obige Gleichung zu modifizieren bzw. zu ergänzen.

Wenden wir demgemäß die obige Gleichung auf die stationäre elektrische Strömung an und betrachten wir eine geschlossene Fläche, deren Element ds mit der Normale n ist, so folgt aus dem stationären Charakter, daß das Integral über die ganze Fläche null sein muß, da notwendig ebensoviel Elektrizität ein- wie ausströmen muß; es ist also

$$\lambda \int \frac{\partial V}{\partial n} ds = 0 \quad .$$

Das hier vorkommende Flächenintegral ist aber bekanntlich vollkommen äquivalent mit dem Raumintegral über die Größe

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad ,$$

wofür man kurz das Zeichen ΔV zu schreiben pflegt; und da die Grenzen der Integration willkürlich sind, muß die zu integrierende Größe selbst verschwinden; man erhält also die unter dem Namen der LAPLACEschen Gleichung bekannte und schon aus der Elektrostatik als grundlegend bekannte Gleichung

$$\Delta V = 0 \quad . \tag{7}$$

Es sei bemerkt, daß diese Grundgleichung zahlreichen Erscheinungsgebieten gemeinsam ist, namentlich den wirbelfreien Bewegungen einer inkompressiblen Flüssigkeit, den stationären Wärmeströmungen, der elektrostatischen Verteilung usw. Dem entspricht es, daß alle diese Erscheinungen gewisse gemeinsame Züge haben. Insbesondere zieht KIRCHHOFF den Schluß, daß auch hier, wie bei elektrostatischen Zuständen, im Innern des Leiters keine Elektrizität sich befindet, daß diese also nur an der Oberfläche strömt — ein Schluß, der freilich zu Schwierigkeiten führt, die nur durch die Feldtheorie bzw. Elektronentheorie überwunden werden können.

Um die Formulierung des Problems zu vervollständigen, muß man zu der für den ganzen Raum gültigen LAPLACEschen Gleichung noch geeignete Grenz-

bedingungen fügen. Eine von ihnen kennen wir bereits: es muß für jeden Punkt einer und derselben Berührungsfläche heterogener Leiter

$$V_1 - V_2 = V_{12} = \text{constans} \tag{8}$$

sein. Ferner muß auch an der Grenze zweier verschiedener Leiter, die daher auch verschiedene Leitfähigkeiten λ_1 und λ_2 haben, der stationäre Charakter der Strömung gewahrt bleiben und folglich

$$\lambda_1 \frac{\partial V_1}{\partial n_1} + \lambda_2 \frac{\partial V_2}{\partial n_2} = 0 \quad , \tag{9}$$

eine Gleichung, die für eine freie Oberfläche, d. h. für eine Fläche, in der ein Leiter an einen Nichtleiter grenzt ($\lambda_2 = 0$) die spezielle Form

$$\frac{\partial V_1}{\partial n_1} = 0 \tag{10}$$

annimmt, die besagt, daß die freie Oberfläche aus Stromlinien zusammengesetzt ist. Schließlich läßt sich zeigen, daß durch die obige Grundgleichung nebst den beiden Grenzbedingungen die Potentiale V (bis auf eine gleichgültige, allen gemeinschaftliche Konstante) vollständig bestimmt sind, und zwar auch für den allgemeinen Fall, wo die Leiter keine einfache in sich zurückkehrende Reihe bilden, sondern in beliebiger Weise miteinander in Berührung gebracht sind.

Die LAPLACEsche Gleichung hat, wie zuerst MACH[1]) ausgeführt hat, eine sehr anschauliche Bedeutung. Das Bestehen eines Gleichgewichtes, aber auch das Beharren eines stationären Vorganges, sowie jede Veränderung ist durch die Wertdifferenzen der physikalischen Charakteristik eines Punktes und seiner Nachbarpunkte bestimmt; es kommt also in jedem Punkte auf die Abweichung des Wertes jener Charakteristik von einem gewissen Mittelwerte der Umgebung an. Ist nun $V = f(x, y, z)$ und für einen Nachbarpunkt gleich $f[x + h, y + k, z + l]$, und bedeutet φ eine in jedem Falle besonders zu ermittelnde Funktion der Entfernung $r = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, die im allgemeinen sehr rasch mit dem Wachsen der Entfernung abnimmt, so ist jener Mittelwert gleich

$$\frac{\iiint f(x + h, y + k, z + l) \cdot \varphi(r) \cdot dh\, dk\, dl}{\iiint \varphi(r)\, dh\, dk\, dl}$$

oder, wenn man nach der TAYLORschen Reihe bis zu den 2. Potenzen von h, k, l entwickelt und durch alle acht Oktanten des Raumes integriert, gleich

$$V + m \Delta V$$

wo m ein Zahlenfaktor ist. Von diesem abgesehen ist also der LAPLACEsche Ausdruck geradezu die Abweichung des Wertes im betrachteten Punkte vom Mittelwert der Umgebung, allerdings nur in erster Näherung. Gilt nun die LAPLACEsche Gleichung, so besagt das, daß der Wert des Potentials in jedem Punkte der Mittelwert aller Werte in der Umgebung ist, woraus folgt, daß es keine Maxima und Minima gibt. In der Vektorsprache wird dieses Verhalten ganz entsprechend ausgedrückt: führt man nämlich statt des Potentials wieder die Kraft K mit ihren Komponenten X, Y, Z ein, so lautet die LAPLACEsche Gleichung zunächst in den letzteren:

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0 \quad , \tag{11}$$

[1]) E. MACH, Wied. Ann. 17. 868. 1882.

und das ist gleichbedeutend mit der „Divergenz von“ K; man erhält also die Gleichung:

$$\operatorname{div} K = 0 \quad . \tag{12}$$

Die KIRCHHOFFsche Theorie des elektrischen Stromes bedarf nach mehreren Seiten hin der Ergänzung, und zum Teil hat diese schon KIRCHHOFF selbst geliefert oder doch angedeutet. Einige dieser Ergänzungen gehören, da sie die Induktionserscheinungen mit in Betracht ziehen, nicht in diesen Artikel; von andern, wo die Ladungsvorgänge mitspielen, wird weiter unten die Rede sein; hier müssen die folgenden Bemerkungen genügen.

Den KIRCHHOFFschen Betrachtungen liegt zweierlei zugrunde: einmal die Annahme, daß die Stromdichte der wirksamen Kraft an jeder homogenen Leiterstelle proportional ist; diese Annahme läßt sich, wie RIEMANN [1]) gezeigt und BUDDE [2]) weiter ausgeführt hat, auch auf nicht homogene Teile der Leitung ausdehnen. Dabei hat RIEMANN die beschränkende Voraussetzung eingeführt, daß die Scheidungskräfte, die den Anstoß zur Strömung geben, nur in einer unendlich dünnen Schicht wirksam seien, eine Annahme, die nicht sehr genau ist und sich in gewissen Fällen, z. B. bei Elementen mit ineinander diffundierenden Stoffen, sehr weit von der Wahrheit entfernen kann. BUDDE hat sie deshalb fallen lassen und gezeigt, daß man auch ohne sie zur Bestätigung der KIRCHHOFFschen Ergebnisse gelangt. Die zweite Grundannahme bei der KIRCHHOFFschen Theorie ist das elektrostatische Grundgesetz von COULOMB. Da dieses nun bloß ein Spezialfall allgemeinerer Gesetze ist, von denen die von WEBER, RIEMANN und CLAUSIUS am bekanntesten geworden sind, so erhebt sich die Aufgabe, den elektrischen Strom allgemeiner aus diesen Gesetzen abzuleiten, zumal es sich doch hier nicht um ruhende, sondern um strömende Elektrizität handelt. Andeutungen hierzu hat schon KIRCHHOFF gemacht, allerdings unter der Annahme, daß man bei der Berechnung der Scheidungskräfte die Elektrizitäten als ruhend ansehen könne, was er damit motiviert, daß doch die Bewegung der Elektrizität in einem Leiter nur von Molekel zu Molekel vor sich geht, so daß das Elektrizitätsteilchen bei jeder Molekel, bei der es ankommt, gewissermaßen einen Ruhepunkt findet. Die weiteren Ausführungen hierzu haben FRÖHLICH [3]) und BUDDE geliefert; Ausführungen, die insofern kaum noch Interesse haben, als die Gesetze von WEBER und CLAUSIUS sich als unhaltbar erwiesen haben; die aber insofern beachtenswert sind, als sie die vielfachen Schwierigkeiten aufdecken, die sich bei jeder mechanischen Strömungstheorie ergeben, sobald man auf das Verhalten der ruhenden und der strömenden, der freien und der wahren Elektrizität, auf ihre Geschwindigkeit und den sich dagegen einstellenden mechanischen Widerstand usw. eingeht; gerade mit Rücksicht auf die moderne Strömungstheorie mit Benutzung des Bildes der Elektronen mußte hierauf wenigstens in Kürze hingewiesen werden; und es sei in diesem Sinne auch noch eine Ahhandlung von BEZOLD [4]) zitiert, in der die Strömung mit ihren Attributen unter ganz allgemein mechanischen Gesichtspunkten erörtert wird.

5. Die zweite, historisch mittlere Theorie der elektrischen Ströme ist die Feldtheorie; sie ist von MAXWELL (jedoch nicht in reiner Form) begründet, von HERTZ, COHN, LORENTZ, BOLTZMANN u. a. in verschiedenen Varianten ausgestaltet worden. Den Ausgangspunkt bilden die MAXWELLschen Gleichungen in der Gestalt, die sie für den Fall annehmen, daß außer dem nichtleitenden Felde, dem Dielektrikum, auch Leiter vorhanden sind, in denen elektrische

---

1) B. RIEMANN, Schwere, Elektrizität u. Magnetismus, Hannover 1876, p. 221.
2) E BUDDE, Wied. Ann. **15**. 558. 1882.
3) J. FRÖHLICH, Abh. d. ungar. Akademie 7. 24. 1880.
4) W. v. BEZOLD, Wied. Ann. **3**. 12. 1878.



Strömung stattfindet, deren Komponenten u, v, w sind; ferner bedeuten X, Y, Z die Komponenten der elektrischen, L, M, N die der magnetischen Kraft, andererseits $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ die Komponenten der elektrischen, $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ die der magnetischen Polarisation; die letzteren unterscheiden sich von den ersteren nur dadurch, daß sie noch die Dielektrizitätskonstante bzw. die Magnetisierungskonstante als Faktor enthalten (wenigstens für isotrope Medien, auf die wir uns hier beschränken können); endlich ist c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen, übereinstimmend mit der Lichtgeschwindigkeit und mit dem Verhältnis der elektromagnetischen zur elektrostatischen Maßeinheit. Alsdann lauten die Feldgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} &= \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} \\ \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} &= \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} \\ \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial t} &= \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \end{aligned}\right\} \text{(13a)} \qquad \left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} &= \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{4\pi}{c} u \\ \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} &= \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{4\pi}{c} v \\ \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} &= \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{4\pi}{c} w \end{aligned}\right\} \text{(13b)}$$

wozu noch die Beziehungen zwischen den Stromkomponenten und den elektromotorischen Kräften in den Grenzflächen

$$u = \lambda\,(X - X') \qquad v = \lambda\,(Y - Y') \qquad w = \lambda\,(Z - Z') \qquad \text{(13c)}$$

hinzukommen Für den Fall stationärer Strömung vereinfachen sich die Hauptgleichungen und nehmen die Form

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} &= 0 \end{aligned}\right\} \text{(13d)} \qquad \left.\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} &= \frac{4\pi}{c} u \\ \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial z} &= \frac{4\pi}{c} v \\ \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x} &= \frac{4\pi}{c} w \end{aligned}\right\} \text{(13e)}$$

an. Differenziert man die Gleichungen des Systems (e) bzw. nach x, y, z und addiert sie, so erhält man:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad ; \qquad \text{(13f)}$$

eine Gleichung, die an Flächen, an denen sich die Strömungen sprungweise ändern, die Form

$$(u_2 - u_1)\cos(nx) + (v_2 - v_1)\cos(ny) + (w_2 - w_1)\cos(nz) = 0 \qquad \text{(13g)}$$

annimmt. Die Gleichungen c, d, f, g haben den Vorzug, lediglich die elektrischen Kräfte zu enthalten; man kann also, ohne Rücksicht auf die magnetischen Kräfte, zunächst die Stromkomponenten und damit die gesamte Stromverteilung finden und braucht erst nachher auf die von diesen Strömungen auf Grund der Gleichungen e ausgeübten magnetischen Kräfte einzugehen. Führt man nunmehr das Potential der elektrischen Kraft ein, das nach den Gleichungen d stets existiert, und macht man die für homogene Leiter erlaubten Vereinfachungen, so erhält man das folgende System von Formeln:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta V = 0 \text{ für das Innere der Leiter} \\ &\lambda_1 \frac{\partial V}{\partial n_1} + \lambda_2 \frac{\partial V}{\partial n_2} = 0 \text{ für die Grenze zweier Leiter} \\ &\frac{\partial V}{\partial n} = 0 \text{ für die Grenze zwischen Leiter und Nichtleiter} \\ &V_1 - V_2 = V_{12} \text{ an einer elektromotorisch wirksamen Grenzfläche.} \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Wie man sieht, ist dieses System mit dem OHM-KIRCHHOFFschen vollkommen identisch. Der Vorteil ist aber der, daß der Zusammenhang mit den allgemeinen Gleichungen der Feldtheorie gewonnen ist.

Wie man weiß, ist die Feldtheorie, außer in der MAXWELL-HERTZschen, noch in mehreren anderen Formen entwickelt worden, die sich teils durch die gewählte Form, teils durch gewisse Grundannahmen, teils durch die stärkere Betonung des Zusammenhanges mit den Prinzipien der Mechanik einerseits und mit der Energetik andererseits unterscheiden. Es muß genügen, an dieser Stelle noch zwei derartige Ergänzungen zu geben.

So geht HELMHOLTZ und, im Anschluß an ihn, BOLTZMANN[1]) von dem Begriffe des Zykels oder zyklischen Systems aus, d. h. eines Systems, in dem alle Bewegungen stationär (und, was bei Ausdehnung auf das ganze System dadurch bedingt ist, in sich zurücklaufend) sind. Der einfachste Fall ist der des Monozykels, in dem die Lage aller Teile des Systems durch eine einzige zyklische Koordinate bestimmt ist; allerdings können außerdem noch gewisse langsame Veränderungen vorhanden und durch besondere Koordinaten bestimmt sein; das sind dann aber mehr Größen vom Charakter von Parametern oder, im idealen Falle, gar von Konstanten. Das typische Beispiel eines Monozykels ist nun ein in einem Drahte zirkulierender elektrischer Strom. Ist l die Koordinate und somit l' die Geschwindigkeit, also die für die Strömung maßgebende Größe, ist ferner L die ihr zugehörige Kraft, in unserem Falle elektromotorische Kraft, ist endlich U die kinetische Energie des Systems, so lautet die LAGRANGEsche Bewegungsgleichung in allgemeiner Form:

$$L = \frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial l'} - \frac{\partial U}{\partial l}. \tag{15a}$$

Bei dem zyklischen Charakter der Bewegung kann aber U nicht von der Koordinate l, sondern nur von l' abhängen, so daß das zweite Glied wegfällt. Dafür kommt aber ein anderes neu hinzu mit Rücksicht auf den Umstand, daß die elektrische Strömung jedenfalls Hindernisse, Widerstände zu überwinden hat; und dieser Widerstand wird jedenfalls mit der Geschwindigkeit der Strömung wachsen; läßt man es dahingestellt, nach welchem Gesetze, so erhält man also die Gleichung:

$$L = \frac{d}{dt}\frac{\partial U}{d l'} + f(l') \tag{15b}$$

und speziell, wenn die Stromintensität, die Gestalt des Leiters usw. unverändert bleibt:

$$L = f(l') \tag{15c}$$

eine Gleichung, an die später anzuknüpfen sein wird.

Andere Ableitungen der Stromgleichungen findet man in den Darstellungen

[1]) L. BOLTZMANN, Vorles. ü. MAXWELLs Theorie, Leipzig 1891—1893.

der Theorie von HEAVISIDE, COHN und anderen; auch hinsichtlich der mechanischen Modelle, der Beziehungen zum zweiten Hauptsatze der Thermodynamik usw. muß auf diese Quellen verwiesen werden.

6. Die dritte Theorie der elektrischen Strömung ist, zunächst allgemein gesagt, die Wanderungstheorie. Für Elektrolyte nimmt sie die Form der Ionentheorie an, weil hier die ponderablen Massen selbst in Bewegung gesetzt und die Ladungen mit diesen mitgeführt werden. Für metallische Leiter dagegen wird sie eine reine Elektronentheorie; sie liegt, wie RIECKE treffend bemerkt, auf der spiraligen Entwickelung der Wissenschaft gerade um eine Windung über der alten Fluidumstheorie, während die Feldtheorie dazwischen, aber auf der entgegengesetzten Seite der Spirale zu suchen ist; das will sagen, daß die Elektronentheorie mit der alten Fluidumstheorie viel Gemeinsames hat, durch ihre klarere Fundierung und modernere Ausgestaltung sich aber wesentlich über sie erhebt. Dieses letztere zeigt sich schon darin, daß es eine Theorie ist, die außer der elektrischen Strömung auch die Wärmeströmung, die Beziehungen zwischen beiden, die Verhältnisse im Magnetfelde und die Strahlung umfaßt, also so ziemlich alle großen Probleme, die die Metalle (und weiterhin auch die Flüssigkeiten) in dieser Hinsicht darbieten. Die Elektronentheorie als Ganzes ist von H. A. LORENTZ[1]) begründet und in glänzender Weise ausgeführt worden; für die Anwendung auf die Metalle kommen indessen hauptsächlich die beiden Formen der Theorie von RIECKE[2]) und DRUDE[3]) in Betracht.

Im Innern der Metalle existiert die Elektrizität in der Form von elektrischen Teilchen, die alle dieselbe, positive oder negative, Ladung besitzen, nämlich die des Elementarquantums, das sich auf verschiedene, nicht hierhergehörige Weise bestimmen läßt und stets, wenigstens der Größenordnung nach, mit demselben Werte herauskommt; nach PLANCK ist es gleich $4{,}7 \cdot 10^{-10}$, nach J. J. THOMSON gleich $3{,}0 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten. In jedem Volumenelement sind ebensoviele positive wie negative Teilchen vorhanden, ihre räumliche Dichte ist in verschiedenen Metallen (und in demselben je nach der Temperatur) verschieden. Ein Teil der elektrischen Teilchen ist an die ponderabeln Molekeln gebunden, ein anderer frei; für unsere Absichten kommen nur die letzteren in Betracht, die wir nunmehr als Elektronen, speziell als freie Elektronen bezeichnen wollen. In den intermolekularen Zwischenräumen bewegen sich die Elektronen etwa so wie die Gasmolekeln im freien Raume; verschiedene Elektronen unterscheiden sich durch ihre verschiedene Masse (womit dann natürlich auch das Verhältnis von Ladung zu Masse verschieden wird), durch ihre Geschwindigkeit und durch ihre Weglänge. Ihre kinetische Energie ist mit der absoluten Temperatur proportional; über den Proportionalitätsfaktor macht RIECKE keine bestimmte Annahme, wohl aber DRUDE: er betrachtet ihn als eine universelle Konstante und gibt ihm für die Elektronen denselben Wert wie für die Gasmolekeln; eine Annahme, die sich nicht unmittelbar beweisen läßt und sich vielleicht später als unstreng erweisen wird, die aber zunächst sehr geeignet ist, ein einfaches und jedenfalls annähernd richtiges Bild der Erscheinungen zu liefern.

Ein zweiter Unterschied zwischen den Theorien von RIECKE und DRUDE liegt in den Voraussetzungen über die Bewegung der Elektronen. RIECKE nimmt an, daß ihre Dichte gegenüber der Dichte der ponderabeln Molekeln sehr klein sei, so daß nur Stöße der Elektronen gegen die Molekeln in Betracht kommen; DRUDE dagegen verwendet die gewöhnlichen Formeln der kinetischen Gastheorie,

[1]) H. A. LORENTZ, Abh. d. niederl. Akademie 1904 u. 1905.
[2]) E. RIECKE, Wied. Ann. **66.** 353 u. 545. 1898. — Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik **3.** 24. 1905. — Phys. Ztschr. **6.** 754. 1905. — Ztschr. f. Elektrochemie 1909. 473.
[3]) P. DRUDE, Ann. d. Physik **1.** 566; **3.** 369. 1900.

d. h. er berücksichtigt ausschließlich die Zusammenstöße der Elektronen untereinander. Jede dieser Annahmen hat etwas für sich; aber nur die Brauchbarkeit der Konsequenzen kann schließlich entscheiden.

Um nun die Anwendung auf die elektrische Strömung zu machen, bezeichnen wir mit l die Weglänge, mit u die Geschwindigkeit, also mit l/u die zur Durchlaufung von l erforderliche Zeit; mit $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, mit ε die Ladung des Elektrons, also mit $\varepsilon\mathfrak{E}$ die auf es wirkende Kraft; ferner mit μ die Masse, so daß die mittlere Geschwindigkeit in der Richtnng der elektrischen Kraftlinien gleich:

$$\frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon\mathfrak{E}}{\mu}\cdot\frac{l}{u}$$

wird; endlich mit N die Dichte der betrachteten Elektronenart, mit T die absolute Temperatur und mit α den erwähnten Temperaturkoeffizienten. Dann ist die in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts geführte Elektrizitätsmenge, d. h. die Stromstärke in elektrostatischem Maße:

$$\frac{1}{2}\,\frac{N\varepsilon^2 l}{\mu u}\,\mathfrak{E} = \frac{1}{4}\,\frac{N\varepsilon^2 l}{\alpha T}\,\mathfrak{E} \quad . \tag{16a}$$

Um an Stelle des elektrostatischen das elektromagnetische Maß einzuführen, nennen wir die auf die Länge eines Zentimeters wirkende elektromotorische Kraft in elektromagnetischem Maße e; dann wird, wenn c wieder die Lichtgeschwindigkeit ist, die mittlere Geschwindigkeit:

$$\frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon}{c\mu}\cdot\frac{l}{u}\cdot e \quad .$$

Ferner nennen wir den Faktor, mit dem hier e multipliziert erscheint, die absolute Beweglichkeit des Elektrons, B, und erhalten für sie mit Leichtigkeit die Formel:

$$B = \frac{1}{4}\,\frac{\varepsilon l u}{c\alpha T} \tag{16b}$$

Die Stromdichte ist alsdann gleich der Elektronendichte, multipliziert mit der Ladung, der absoluten Beweglichkeit und mit der auf die Längeneinheit reduzierten elektromotorischen Kraft. Schließlich ist der ganze in dem Metalle erzeugte Strom gleich der Summe aller den einzelnen Elektronen entsprechenden Ströme. Es wird daher in elektromagnetischem Maße:

$$i = \frac{1}{c}\left\{\Sigma\,\varepsilon N B\right\}\cdot = \frac{\varepsilon^2}{4c^2 T}\left\{\Sigma\,\frac{Nlu}{\alpha}\right\}\cdot e \tag{16c}$$

oder, wenn man, ähnlich wie in der kinetischen Gastheorie, den Zahlenfaktor 4 wegen der Verschiedenheit in der Bewegung der einzelnen Individuen durch einen unbestimmten Faktor p ersetzt:

$$i = \frac{\varepsilon^2}{pc^2 T}\left\{\Sigma\,\frac{Nlu}{\alpha}\right\}e \quad . \tag{16d}$$

Die Theorie bedarf insofern noch einer Ergänzung, als die Elektronen nicht bloß Ladung mit sich führen, sondern auch kinetische Energie; mit anderen Worten: der elektrische Strom ist zugleich auch ein Wärmestrom. Das Verhältnis des letzteren zum ersteren kann man den Mitführungskoeffizienten für Wärme nennen; für die einzelne Teilchenart ist er proportional der elektrischen Ladung,

der Dichte, dem Produkte aus Geschwindigkeit und Weglänge und umgekehrt proportional der Leitfähigkeit des Metalles, λ. Summiert man das wieder für das Metall im ganzen, so erhält man (j das Arbeitsäquivalent der Wärme):

$$\eta = \frac{1}{p} \frac{\Sigma \varepsilon N l u}{j c \lambda} = \frac{c T}{j \varepsilon^2} \frac{\Sigma \varepsilon N l u}{\Sigma (N l u)/\alpha} \quad . \tag{17}$$

Schließlich sei erwähnt, daß man in ganz analoger Weise den primären Wärmestrom und den ihm entsprechenden Mitführungsstrom für Elektrizität berechnen und daraus dann auf das Verhältnis beider Phänomene schließen kann, was jedoch nicht hierher gehört.

Es hat den Anschein und ist auch vielfach behauptet worden, daß die Elektronentheorie mit der Feldtheorie im Widerspruche stehe; das ist aber nicht der Fall, und es ist namentlich von RICHARZ[1]) gezeigt worden, wie sich beide zu einem einheitlichen Ganzen verknüpfen lassen. Für ein reines Dielektrikum gilt infolge von (13b) die Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z}\right] = 0 \quad , \tag{18}$$

d. h. die Größe in eckigen Klammern ist an jeder Stelle eine unveränderliche Größe; wo sie einmal null ist, ist sie es immer; wo sie einen bestimmten Wert hat, behält sie diesen bei. Das legt nahe, ihr einen anschaulichen Namen zu geben, sie als „wahre Elektrizität" zu bezeichnen; und diese ist identisch mit der Ladung der Elektronen. In der Tat erhält man, wenn die $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ ein Potential V haben, aus der Gleichung:

$$\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z} = 4\pi\varepsilon \tag{19}$$

wieder rückwärts die Gleichung $\Delta V = -4\pi\varepsilon$ und für Stellen, wo $\varepsilon = 0$ ist, wieder die LAPLACEsche Gleichung. Handelt es sich nun aber nicht um ein Dielektrikum, sondern um einen Leiter, so tritt an die Stelle der obigen Gleichung die neue:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\left[\frac{\partial(\lambda X)}{\partial x} + \frac{\partial(\lambda Y)}{\partial y} + \frac{\partial(\lambda Z)}{\partial z}\right] \quad ; \tag{20}$$

der Leiter bewirkt also eine Änderung des Feldes. Allerdings darf man nicht annehmen, daß die wahre Elektrizität, die doch den Überschuß an Elektrizität der einen Art über die andere darstellt, das Strömende sei; denn dann könnte in vielen Fällen gar keine Strömung zustande kommen, wo wir tatsächlich eine konstatieren (z. B. durch die Erwärmung). Es muß also die gesamte Elektrizität strömen, das sind aber die Elektronen. Zu bedenken ist nur, daß es nicht sämtliche Elektronen zu sein brauchen, da jeder Leiter auch dielektrische Eigenschaften hat, und zu deren Darstellung braucht man ruhende Elektronen.

Über das Hinschwinden des Feldes in einem Leiter läßt sich in sehr einfacher Weise etwas aussagen, wenn man die naheliegende Annahme macht, daß es desto rascher erfolge, je stärker das Feld ist; es ergibt sich dann durch Integration ein Exponentialgesetz mit negativem Exponenten, und der reziproke Wert des Zeitfaktors in diesem Exponenten ist das, was MAXWELL die Relaxationszeit genannt hat. In ihr sinkt die Feldstärke auf den e. Teil herab; wenn die

[1]) F. RICHARZ, Anfangsgründe der MAXWELLschen Theorie verknüpft m. d. Elektronentheorie, Leipzig 1909.

Leitfähigkeit groß ist, ist die Relaxationszeit klein, und umgekehrt. Bei der ganzen Betrachtung ist angenommen, daß der andere Grund für die Änderung des elektrischen Feldes, die Änderung des magnetischen Feldes, wegfalle, sei es, daß dieses konstant ist, sei es, daß es sich hinreichend langsam ändert. Es ergibt sich aber hier ohne weiteres, daß diese zweite Wirkung der ersten völlig koordiniert sein, also auch dasselbe Grundgesetz haben muß; und das ist, wie man weiß, bei der Induktion (denn um diese handelt es sich alsdann) der Fall.

7. Zum Schlusse dieses allgemeinen Teils mögen die allgemeinen Formeln der Feldtheorie, in ihrer Anwendung auf elektrische Strömung, in derjenigen Form zusammengestellt werden, welehe sie in der konsequent durchgeführten Sprache der Vektorrechnung erhalten.

Es sei $\mathfrak{E}$ der elektrische Kraftvektor (d. h. die Feldstärke), $\mathfrak{E}_e$ der Vektor der elektromotorischen Kraft (an der Grenze verschiedener Leiter), $\mathfrak{C}$ der elektrische Gesamtstrom, $\mathfrak{J}$ der Leitungsstrom (ohne den Verschiebungsstrom), $\mathfrak{D}$ die elektrische Erregung; andererseits sei $\mathfrak{H}$ der magnetische Kraftvektor und $\mathfrak{B}$ die magnetische Erregung; ferner ε die Ladung, δ die Dielektrizitätskonstante und λ die Leitfähigkeit. Differentiation nach der Zeit sei durch einen Punkt bezeichnet, dl sei ein Linienelement, df ein Flächenelement und n seine Normale, div sei die Divergenz eines Vektors (Summe der örtlichen Differentialquotienten seiner Komponenten), *qu* der Quirl eines Vektors (englisch curl, deutsch auch Rotor [rot] genannt), d. h. die Größe, deren Komponenten sich zu denen des Vektors verhält wie in der Mechanik die Drehungs- zu den Verschiebungskomponenten), *gr* der Gradient eines Skalars, z. B. des Potentials V. Endlich sei c die Lichtgeschwindigkeit.

Dann lauten die Grundgleichungen in der Differentialform:

$$\frac{1}{c}\,\mathfrak{C} = \frac{1}{c}(\mathfrak{J} + \dot{\mathfrak{D}}) = qu\,(\mathfrak{H}) \tag{21a}$$

$$\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{B}} = -\,qu\,(\mathfrak{E})\quad, \tag{21b}$$

in der Integralform:

$$\frac{1}{c}\left(\int \mathfrak{J}_n\,df + \frac{d}{dt}\int \mathfrak{D}_n\,df\right) = \int \mathfrak{H}_l\,dl \tag{21c}$$

$$\frac{1}{c}\,\frac{d}{dt}\int \mathfrak{B}_n\,df = -\int \mathfrak{E}_l\,dl\quad. \tag{21d}$$

Es bestehen die Beziehungen:

$$\mathfrak{D} = \delta\,(\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e) \tag{21e}$$

$$\mathfrak{J} = \lambda\,(\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e)\ \text{(elektrostatisch)} = \frac{\lambda}{4\pi c^2}\,(\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e)\ \text{(elektromagnetisch)} \tag{21f}$$

$$\varepsilon = -\int_{t_0}^{t} dt \int \mathfrak{J}_n\,df = \int \mathfrak{D}_n\,df \tag{21g}$$

$$\int \mathfrak{E}_l\,dl = 0, \qquad \text{also}\ \mathfrak{E} = -\,gr\,(V)\quad. \tag{21h}$$

Soll in einem Leiter trotz der Existenz elektromotorischer Kräfte kein Strom bestehen, so muß

$$\mathfrak{E} = -\mathfrak{E}_e, \text{ also } V_2 - V_1 = \int_1^2 \mathfrak{E}_{e,l}\, dl \qquad (21\,\text{i})$$

für jede Linie zwischen den Punkten 1 und 2 sein.

Für das Potential gilt die Bedingungsgleichung:

$$\text{div}\,(\lambda\, gr\, V) = \text{div}\,(\lambda\, \mathfrak{E}_e) \qquad (21\,\text{k})$$

oder, bei räumlich gleichförmiger Leitfähigkeit:

$$\Delta \cdot V = \text{div}\, \mathfrak{E}_e \quad . \qquad (21\,\text{l})$$

Wenn also die elektromotorischen Kräfte wirbelfrei verteilt sind, ist keine Strömung möglich. Dieser Fall tritt ein bei jedem aus gleich temperierten Körpern bestehenden Kreise, in denen ein eventueller Strom keine chemischen Änderungen hervorbringt, also in metallischen Leitern. Die elektromotorischen Kräfte und folglich auch die Feldstärke sind dann im Innern überall null mit Ausnahme der Grenzschichten zwischen verschiedenen Leitern; hier aber nehmen sie so große Werte an, daß das Integral $\int \mathfrak{E}\, dl$ trotz der Kürze des Weges einen endlichen Wert erhält. Die Tatsache, daß dieses Integral vom Wege unabhängig ist, ist eben gleichbedeutend mit dem für die Metalle gültigen voltaschen Spannungsgesetze.[1])

II. Lineare Ströme.

8. Für die Anwendung der im ersten Abschnitt gegebenen Grundlagen empfiehlt es sich, vom einfachsten zum kompliziertesten Falle aufzusteigen. Am einfachsten wird aber die ganze Betrachtung natürlich für l i n e a r e L e i t e r, d. h. für Leiter, die nur in einer Richtung stark entwickelt sind, in den beiden anderen aber kleine (d. h. im Verhältnis zur Länge kleine) und zudem überall gleiche Abmessungen haben. Denn unter diesen Umständen hat man es mit einer einzigen Raumkoordinate als Variabeln zu tun. Allerdings spielt in der Feldtheorie auch dann noch die Querrichtung eine Rolle, und zwar eine ganz wesentliche, insofern, wie wir wissen, die primäre Begebenheit sich im Felde abspielt und hier erst von dort aus in den Leiter eindringt. Nehmen wir aber des weiteren zunächst an, daß die Strömung stationär sei, so erfüllt das Phänomen, mit Rücksicht auf die beliebige zur Verfügung stehende Zeit, das Innere des Leiters vollständig und gleichförmig, und wir kommen mit der alten Strömungsidee aus, ohne uns um das Feld weiter kümmern zu müssen. Da bei der stationären Strömung auch die Zeit als Variable fortfällt, so bleibt überhaupt nur eine einzige Koordinate übrig, und man wird es mit einer gewöhnlichen Differentialgleichung zu tun haben. Wenn es trotzdem des Genies eines OHM bedurfte, um eine klare Erkenntnis der Verhältnisse zustande zu bringen, so liegt das also nicht in den mathematischen, sondern in den begrifflichen Verhältnissen, von deren damaliger Verworrenheit wir uns heute freilich, eben auf Grund der

---

[1]) Die Literatur zu diesem Abschnitte findet man ausführlich in den betreffenden Abschnitten dieses Werkes über die verschiedenen Theorien der Elektrizität.

Hier seien, außer dem schon genannten, nur noch folgende Werke angeführt:

FRANZ NEUMANN, Vorl. üb. elektr. Ströme, Leipzig 1884.
P. DUHEM, Leçons s. l'Electricité et le Magnétisme, Paris 1891.
J. CLERK MAXWELL, A Treatise on electricity and magnetisme, Oxford 1873 (3. Aufl. 1892); deutsch v. WEINSTEIN, Berlin 1883.
MASCART u. JOUBERT, Lehrb. d. Elektr. u. d. Magn., deutsch v. LEVY, Berlin 1886.
Enzyklopaedie d. math. Wiss. Bd. V, Leipzig 1906 ff.

uns in Fleisch und Blut übergegangenen OHMschen Resultate, schwer eine Vorstellung machen können. Es sei nur angeführt, daß man dem Strome eine „Quantität“ und eine „Intensität“ zuschrieb, Eigenschaften, die man in ganz unklarer Weise definierte und die, wie wir jetzt wissen, gar nicht dem Strome, sondern der Stromenergie zukommen.

Zunächst handelt es sich um die Verteilung des Potentials. Der Leiter sei einfach (d. h. ohne Abzweigungen), er sei von Luft oder einem anderen Nichtleiter umgeben (in Wahrheit gibt es keinen vollkommenen Nichtleiter, darüber später); seine Oberfläche ist dann nach (10) aus Stromlinien gebildet, und jeder Querschnitt ist eine Fläche gleichen Potentials. Die durch einen solchen Querschnitt in der Sekunde fließende Elektrizitätsmenge ist das, was man inexakter, aber nicht mehr zu ändernder Weise die Stromstärke oder Stromintensität nennt (es ist die Strommenge, d. h. der Quantitätsfaktor der Energie, deren Intensitätsfaktor die Spannung ist, also genau umgekehrt); dividiert man sie noch durch den Querschnitt, so erhält man die Stromdichte.

Die Längskoordinate, also die einzige Variable, sei s, der Querschnitt q, das spezifische Leitvermögen des Materials λ, dann ist nach (5) die Stromstärke:

$$i = -(\lambda q)\frac{dV}{ds} \quad . \tag{22}$$

Wie man sieht, treten die beiden Größen q und λ nur als Produkt auf; daraus folgt, daß man, wenn es erforderlich erscheint, die Annahme, jede dieser beiden Größen sei längs des Leiters konstant, fallen lassen kann zugunsten der allgemeineren Annahme, daß nur ihr Produkt konstant sei. Es darf also der Querschnitt sich stetig ändern, jedoch immer so, daß er umgekehrt proportional mit dem Leitvermögen des Materials, das sich also ebenfalls ändern muß, bleibt. Man kann sich z. B. (und das läßt sich sogar realisieren) einen Draht denken, der am Anfang aus reinem Kupfer besteht und durch alle möglichen Legierungen stetig in reines Zink übergeht; dieser Draht müßte alsdann stetig an Dicke zunehmen, um unter unsere Betrachtungen zu fallen. Ein anderer, gar nicht selten vorkommender Fall wäre der, wo ein Kupferdraht sich in einem Raume befindet, dessen Temperatur sich stetig vom einen zum anderen Drahtende ändert; da das Leitvermögen für verschiedene Temperaturen verschieden ist, müßte auch hier der Querschnitt reziprok variiert werden, damit das Produkt $q\lambda$ überall dasselbe bleibe. Soweit stetige Änderungen; was die natürlich praktisch viel häufiger vorkommenden plötzlichen Änderungen angeht, wenn also an einen Kupferdraht ein Zinkdraht grenzt, der die Fortsetzung der Leitungsbahn bildet, so ist es natürlich auch hier sehr leicht, die Querschnitte so zu bemessen, daß jenes Produkt für beide Drähte gleich groß wird; indessen gehört dieser Fall doch strenggenommen nicht mehr hierher, weil an der Stelle, wo der Querschnitt sich plötzlich ändert, die Strömungslinien deformiert werden (vgl. weiter unten).

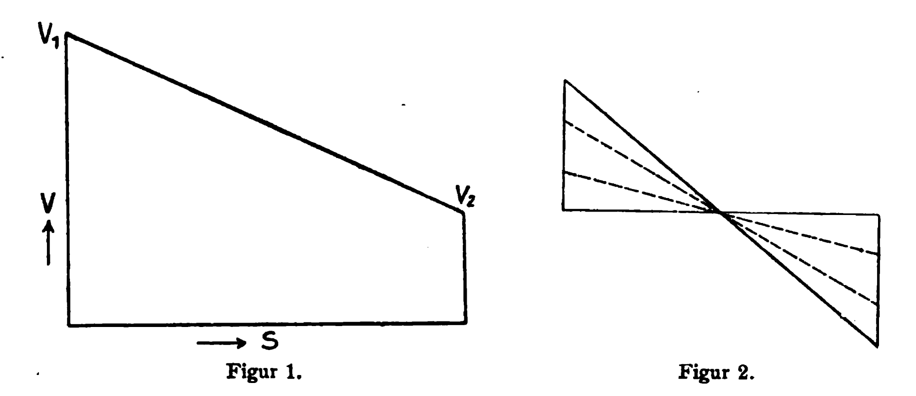
Ist der Strom stationär, also i zeitlich und räumlich eine Konstante, so kann man sofort integrieren und findet, wenn auf der Integrationsstrecke keine elektromotorische Kraft liegt, für irgend eine Stelle der Schließung

$$V = V_0 - \frac{i}{\lambda q}s \quad . \tag{23}$$

Das Potential ist also eine abnehmende lineare Funktion der wachsenden Abstände vom positiven Pole des Stromerzeugers. Der Grad des Abfalles, also der Faktor von s, heißt das Gefälle des Potentials; es ist also überall gleich groß, und es ist der Stromstärke direkt, dem Produkt aus Leitvermögen und

Querschnitt umgekehrt proportional. Wie man sieht, besteht eine vollständige Analogie mit dem Wasserstrom und dem Wärmestrom stationären Charakters.

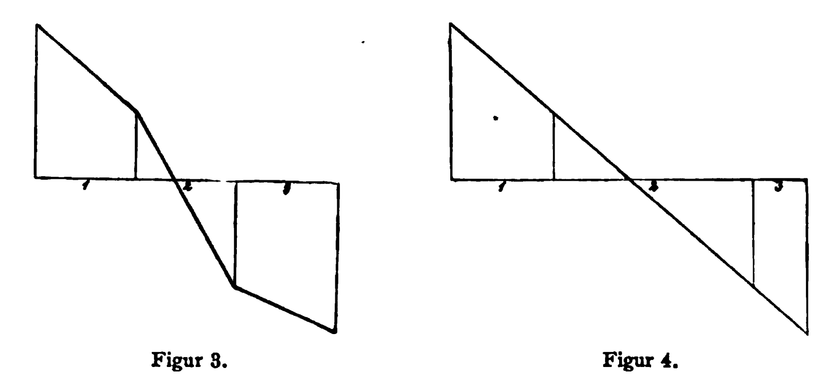
Um das erhaltene Resultat graphisch darzustellen, denken wir uns den in Wahrheit in sich zurückkehrenden Leiter geradlinig aufgerollt und s als Abszisse, V aber als Ordinate; dann erhalten wir, wie dies Figur 1 darstellt, eine fallende gerade Linie, und zwar eine desto steilere, je stärker der Strom und je kleiner



Figur 1. Figur 2.

das Produkt aus Leitvermögen und Querschnitt ist. Der Nullpunkt der Ordinaten ist an sich gleichgültig; man pflegt ihn aber, im Zusammenhange mit den Vorstellungen über die voltasche Kette, so zu wählen, daß die Anfangs- und Endwerte von V entgegengesetzt gleich werden, womit der Wert von V für den mittelsten Punkt der Schließung gerade null wird. Man erhält dann die Figur 2, in der gleich verschiedene Werte von q und λ berücksichtigt sind.

Natürlich ist diese zur Abszissenachse symmetrische Anordnung nur dann erlaubt, wenn keine bestimmten Gründe dagegen vorliegen. Das ist u. a. dann der Fall, wenn die Leitung nicht isoliert ist, wenn vielmehr irgend einer ihrer Punkte eine Verbindung mit einem anderen Leiter hat; sein Potential wird dann natürlich herabgedrückt, und man muß die ganze Linie entsprechend herabdrücken. Ist der Punkt insbesondere mit einem sehr großen Leiter verbunden, zum Beispiel zur Erde abgeleitet, so wird in ihm das Potential, das vielleicht vorher V' war, auf null herabgesetzt, und man muß alle Ordinaten um V' vermindern, so daß die Gerade jetzt die Abszissenachse in dem abgeleiteten Punkte schneidet.

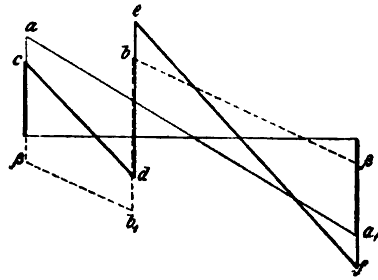


Figur 3. Figur 4.

Setzt sich die Schließung aus mehreren Stücken zusammen, deren jedes für sich linear ist, für die aber λ oder q oder beide Größen verschiedene (und nicht zueinander reziproke) Werte haben, so wird das Gefälle für jedes Stück

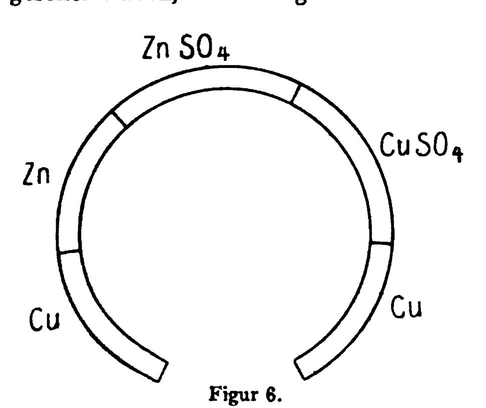
verschieden, und somit erhält man eine gebrochene gerade Linie, wie in Figur 3. Man kann indessen auch hier wieder eine ungebrochene Gerade erhalten, wenn man als Abszissen nicht die Strecken, also die Längen der einzelnen Stücke aufträgt, sondern ihre durch das Produkt λq dividierten Längen, die OHM als die reduzierten Längen bezeichnete; das ist in Figur 4 geschehen; dabei sind in den Figuren 3 und 4 die wirklichen Längen gleich groß, für die Produkte λq aber Werte angenommen, die sich wie $1 : \frac{1}{2} : 2$ verhalten; der absolute Abfall ist auf jedem der drei Stücke in der einen Figur ebenso groß wie in der anderen, aber das Gefälle ist verändert, und dadurch ergibt sich in Figur 4 die ungebrochene Gerade. Ändert sich das Produkt aus Leitvermögen und Querschnitt oder auch nur eine der beiden Größen stetig, so erhält man eine stetig gekrümmte Linie; auch dieser Fall läßt sich also bis zu der oben bezeichneten Grenze in unser Problem einordnen.

Endlich ist noch die Verallgemeinerung vorzunehmen für den Fall, daß nicht nur an einer Stelle (die bisher an die Enden der Abszissenlinie verlegt wurde und dort bleiben möge), sondern noch an anderen Stellen Stromquellen sitzen und somit Sprünge des Potentials auftreten; es ist dann nur nötig, die jeder Einzelquelle entsprechenden Ordinaten zu addieren. In der Figur 5 ist noch eine zweite solche Quelle angenommen; es superponieren sich hier die ausgezogene Linie $a a_1$ und die gestrichelte Linie $b \beta \beta b_1$ (die beiden Punkte β fallen in Wahrheit zusammen) zu der stark ausgezogenen Linie $c d e f$, die an zwei Stellen, nämlich zwischen d und e und zwischen f und c, Unstetigkeiten aufweist; von einer spiegelbildlichen Symmetrie zur Abszissenachse kann jetzt natürlich keine Rede mehr sein. Sitzen schließlich überall kleine Quellen von Kraft, so ergeben sich überall kleine Aufstiege und, beim Übergang zum infinitesimalen, eine gerade Linie wie zuvor, nur mit verringertem Gefälle; eine elektromotorische Kraft wirkt also dann genau so wie ein erhöhtes Produkt aus Querschnitt und Leitvermögen.



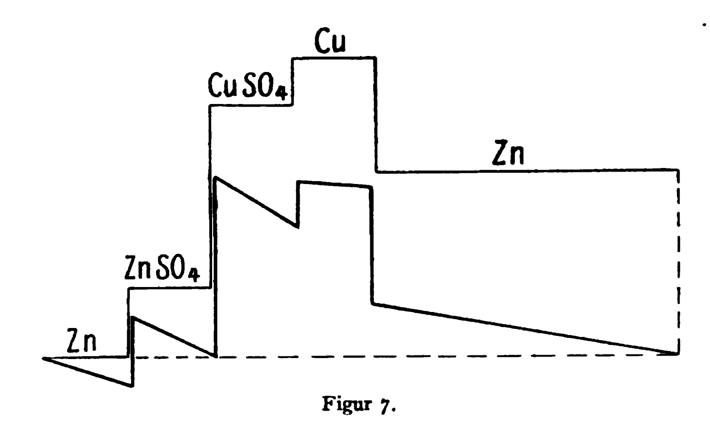
Figur 5.

Um sich völlig klar zu machen, was das hier gewonnene graphische Bild für die Verhältnisse in der geschlossenen galvanischen Kette besagt, muß man ihm ein anderes zur Seite stellen, das sich auf den Zustand vor dem Schließen der Kette bezieht. Zu diesem Zwecke müssen wir freilich die Betrachtung insoweit vervollständigen, als wir auf die Natur und räumliche Ausdehnung der Stromquellen, die wir bisher ganz abstrakt gelassen und als punktförmig angesehen haben, näher eingehen müssen. Wir denken uns also eine zunächst offene Kette, die aus Metallen und Elektrolyten, d. h. aus Leitern erster Klasse (die dem Spannungsgesetz gehorchen) und aus Leitern zweiter Klasse (die ihm nicht gehorchen) zusammengesetzt ist; und zwar wählen wir, um durch die spätere Schließung der Kette nichts Neues hineinzubringen, eine sogenannte „regelrecht offene Kette“, d. h. eine solche, deren Schlußglied aus demselben Metalle besteht wie ihr Anfangsglied. Handelt es sich z. B. um ein gewöhnliches galvanisches Element von der Art des Daniellschen, so hat man, wie das in Figur 6 an-



Figur 6.

gedeutet ist, zuerst Zink, dann Zinksulfat, dann Kupfersulfat, dann Kupfer und schließlich, als Leitungsdraht, wieder Zink; man hat also fünf Leiter und folglich vier Stellen, an denen elektromotorische Kräfte sitzen. Solange die Kette offen ist, herrscht in jedem der Leiter ein bestimmtes, über den ganzen Leiter gleiches Potential; aber für jeden der Leiter ist dieser konstante Wert ein anderer. Man erhält also als graphisches Bild eine Treppe, wie sie in Figur 7 durch die



Figur 7.

schwache Linie dargestellt ist; allerdings eine Treppe mit sehr verschieden hohen und breiten Stufen, jenes je nach der Potentialdifferenz der einzelnen Stoffe, dieses je nach der Länge der einzelnen Stücke. Es können im allgemeinen natürlich beliebig viele Stufen vorhanden sein, und von ihnen werden einige auf-, andere absteigenden Charakters sein; in unserem Beispiele gibt es nur eine einzige absteigende Stufe, und auf sie folgt ein im Vergleich mit den anderen sehr langsames Horizontalstück, entsprechend dem Draht, der dann als Schließungsdraht dienen soll. Führen wir nunmehr diese Schließung aus, d. h. verbinden wir die beiden freien Zinkenden, so bleiben sämtliche Potentialsprünge der Größe nach unverändert bestehen; was aber nicht bestehen bleibt, ist die Horizontalität der Zwischenstücke; diese nehmen vielmehr, entsprechend der eintretendenStrömung, eine absteigende Form an, und zwar am stärksten abfallend in den beiden Elektrolyten, schwächer im Zink, am schwächsten im Kupfer (weil es am besten leitet usw.); an die Stelle der schwachen tritt die starke Linie. Verfolgen wir diese bis zum Anfange des Schließungsdrahtes, so sehen wir, daß trotz der stattgefundenen Ermäßigung aller Niveaus doch das Niveau hier noch über dem Anfangsniveau steht; es muß also ein Ausgleich erfolgen, und diesen besorgt der im Schließungsdrahte, entsprechend der langen, fallenden Schlußlinie, verlaufende Strom. Hätten wir die Kette ausschließlich aus Metallen gebildet, so würden wir eine Treppe erhalten haben, deren Aufstieg in den steigenden Stufen durch den Abfall in den fallenden gerade ausgeglichen würde; der Anlaß zu einem Schließungsstrom wäre also weggefallen.

Denkt man sich die Gleichung (23) für zwei Querschnitte, d. h. für zwei Werte von s, aufgestellt, und zieht man die eine dieser Gleichungen von der anderen ab, so erhält man eine Gleichung, in der, wenn l die Länge des betreffenden Leiterstückes ist, die Größe

$$w = \frac{s_1 - s_2}{\lambda q} = \frac{l}{\lambda q} \tag{24}$$

vorkommt. Es ist das offenbar nichts anderes als die **reduzierte Länge** des Leiterstückes; und dieser Ausdruck ist rein sachlich durch keinen besseren zu

ersetzen, da er diese Größe als eine Kombination aus den geometrischen und physikalischen Eigenschaften des Leiters, unabhängig von den speziellen Strömungsverhältnissen, charakterisiert. Um aber die Größe in das allgemeine Bild der Strömung einzuordnen, hat man ihr einen besonderen Namen gegeben und sie den elektrischen Widerstand genannt; ist insbesondere sowohl die Länge wie der Querschnitt der Einheit gleich, so erhält man den spezifischen elektrischen Widerstand des Materials, der, wie man sieht, das reziproke des Leitvermögens ist. Der Name „Widerstand" für die in Rede stehende Größe ist in anderen Gebieten der Naturlehre (und des praktischen Lebens) längst gebräuchlich; es ist daher von Wert zu untersuchen, was er dort und hier bedeuten solle. Nun weiß man, daß eine gleichförmige Bewegung auf zweierlei Weise zustande kommen kann; strenger ausgedrückt, daß es zwei Möglichkeiten gibt, eine solche Bewegung auf sogenannte ursächliche Umstände zu beziehen: sie kann entweder die Folge des Umstandes sein, daß überhaupt keine „Kraft" wirkt, der sich bewegende Körper also sich selbst überlassen ist (Beharrungsvermögen) — ein Fall, der hier nicht in Frage kommt, da wir bereits eine wirksame Kraft eingeführt haben. Oder aber, die durch die Kraft erzeugte Beschleunigung wird durch eine Gegenkraft gerade wieder aufgehoben, Kraft und Gegenkraft sind im Gleichgewicht. Eine solche Gegenkraft nennt man Widerstandskraft und die ihr zugrunde liegende Eigenschaft des Systems seinen Widerstand. Dieser Widerstand, als eine dem Körper eigentümliche Konstante, spielt in den verschiedensten Gebieten eine Rolle, so der Röhrenwiderstand in der Hydraulik, der Widerstand einer Orgelpfeife in der Akustik (hier also nicht in Anwendung auf Strömung, sondern auf Wellenbewegung); und so nun auch hier in der Elektrodynamik. Wie man aus unserer Betrachtung entnimmt, gehen die Begriffe „Widerstand" und „Elektromotorische Gegenkraft" ineinander über; und in der Tat hat es in bestimmten Fällen zu aktuellen Diskussionen geführt, ob man besser die eine oder die andere Auffassung anwendet (z. B. beim Davyschen Lichtbogen). Für lineare Leiter aber und, wie man hinzufügen muß, für stationäre Ströme, das sei nochmals wiederholt, ist der Widerstand, auch Resistanz genannt, nichts anderes wie die reduzierte Länge im Sinne von Ohm.

9. Bildet man nunmehr die oben gedachte Differenzgleichung tatsächlich für den einfachsten Fall, daß sich nur an einer einzigen Stelle eine elektromotorische Kraft e befinde, und führt man rechts die Größe w ein, so erhält man eine einfache Beziehung zwischen den drei Größen e, w und i. Man kann somit jede von ihnen als Funktion der beiden anderen auffassen; welche beiden man als unabhängige Variable wählt, wird von den gegebenen Verhältnissen abhängen. Ist eine bestimmte elektromotorische Kraft und eine bestimmte Schließung, also ein bestimmter Widerstand gegeben, so erhält man die Gleichung

$$i = \frac{e}{w} \quad , \tag{25}$$

die als das Ohmsche Gesetz berühmt geworden ist und die Grundlage der gesamten Lehre von den elektrischen Strömen bildet.[1]) Sie sagt aus, daß die Stromstärke direkt proportional mit der elektromotorischen Kraft und umgekehrt proportional mit dem gesamten Widerstande ist. Dieser Widerstand ist, wie schon hier zu betonen ist, niemals eine einheitliche Größe, weil er stets, außer der Schließung, auch die heterogenen Bestandteile des die elektromotorische

[1]) G. S. Ohm, Schweiggers Journ. **44**. 1825; **46**. 137. 1826; **49**. 1. 1827; Pogg. Ann. **4**. 79. 1825. Die galv. Kette, math. bearbeitet, Berlin 1827 (Neudruck 1887). Ges. Abh. Leipzig 1892. — Vgl. auch G. Th. Fechner, Maßbestimmungen ü. d. galv. Kette, Leipzig 1831. — G. Kirchhoff, Ges. Abh., p. 49; Vorl. ü. th. Phys. **3** (Leipzig 1891).

Kraft liefernden galvanischen Elementes enthält. Man nennt diesen Teil des Widerstandes den inneren Widerstand, den der eigentlichen Schließung den äußeren; je nach den Umständen wird jener oder dieser den größeren Teil des Gesamtwiderstandes ausmachen, und es kann vorkommen, daß jener gegenüber diesem oder dieser gegenüber jenem zu vernachlässigen ist. Bei den praktischen Anwendungen wird meist die äußere Leitung den Löwenanteil beanspruchen, z. B. bei der Telegraphie oder bei der Energieübertragung. Übrigens kann an die Stelle des chemischen Erregers auch ein anderer treten, z. B. eine Dynamomaschine, die dann ebenfalls ihren inneren Widerstand hat. Nur einen Fall gibt es, wo der innere Widerstand nicht eigentlich als besonderes Glied des Gesamtwiderstandes auftritt: das ist bei der thermoelektrischen Erregung. Nennt man den inneren Widerstand w_i, den äußeren w_a, so kann man das Ohmsche Gesetz ausgeführt in der Form

$$i = \frac{e}{w_i + w_a} \tag{26}$$

schreiben. Hat man endlich beliebige elektromotorische Kräfte und beliebige sich aneinander reihende Widerstände, so erhält man die allgemeinere Formel

$$i = \frac{\Sigma e}{\Sigma w} \quad . \tag{27}$$

Der zweite mögliche Fall ist der, daß der Widerstand gegeben und daß ferner eine bestimmte Stromstärke entweder gegeben oder verlangt ist, und daß gefragt wird, welche elektromotorische Kraft unter diesen Umständen gebraucht wird; die Antwort ist in der die zweite Form des Ohmschen Gesetzes darstellenden Gleichung

$$e = i w \tag{28a}$$

enthalten, in Worten: die elektromotorische Kraft ist das Produkt aus Stromstärke und Widerstand. Allerdings ist diese Aufgabe praktisch nicht in einfacher Weise zu lösen, da das hiernach zu bestimmende e selbst wieder einen gewissen Widerstand w_i hineinbringt, so daß die Gleichung

$$e = i\,(w_a + w_i) \tag{28b}$$

zwei Unbekannte enthält. Ist w_i klein gegen w_a, so wird man trotzdem durch ein Annäherungsverfahren e eindeutig finden können; ist das nicht der Fall, so muß man noch irgend eine Annahme über die Beziehung zwischen w_i und e hinzunehmen, z. B. die, daß $w_i = \varkappa e$ sei, wo $\varkappa$ ein Zahlenfaktor ist, der für jedes galvanische Element einen bestimmten Wert hat, der von seinen chemischen Qualitäten, aber auch von den Dimensionen abhängt (denn e ist von diesen unabhängig, w_i aber abhängig); für das GROVEsche Element z. B. ist $\varkappa = 0{,}08$, dagegen für das Reichstelegraphenelement $\varkappa = 7{,}5$. Unter dieser Annahme erhält man die Formel

$$e = \frac{i w_a}{1 - i \varkappa} \quad ; \tag{28c}$$

wenn sich also $\varkappa$ dem Werte $1/i$ (also für $i = 1$ dem Werte 1) nähert, wird die Aufgabe überhaupt unlösbar. Wie sich das für ganze Batterien galvanischer Elemente gestaltet, wird später untersucht werden.

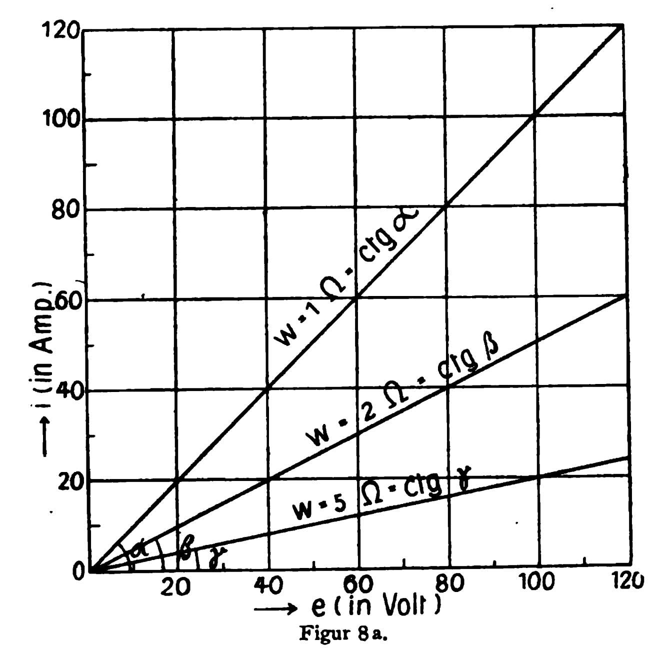
Die dritte Form des Ohmschen Gesetzes ist die, bei der der Widerstand als Funktion von elektromotorischer Kraft und Stromstärke ausgedrückt wird:

$$w = \frac{e}{i} \tag{29}$$

oder, wenn man den Widerstand wieder in seine beiden Teile zerlegt und bedenkt, daß der innere Teil mit e zugleich gegeben ist:

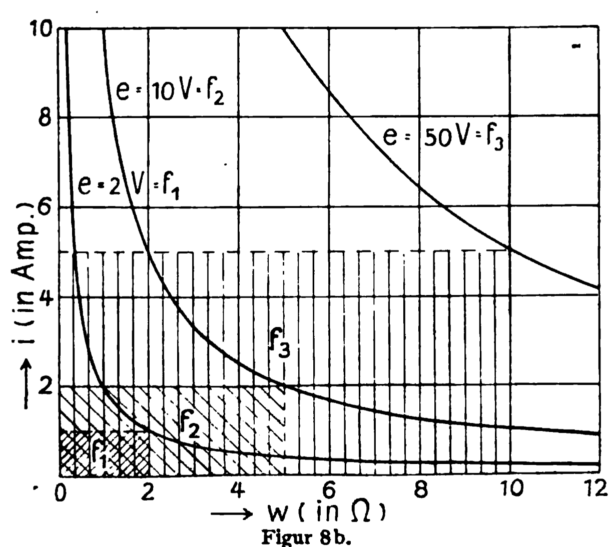
$$w_a = \frac{e}{i} - w_i \quad . \tag{30}$$

Der Widerstand ist also das Verhältnis der elektromotorischen Kraft zur Stromstärke, der äußere Widerstand ist das um den inneren Widerstand verminderte Verhältnis der elektromotorischen Kraft zur Stromstärke.



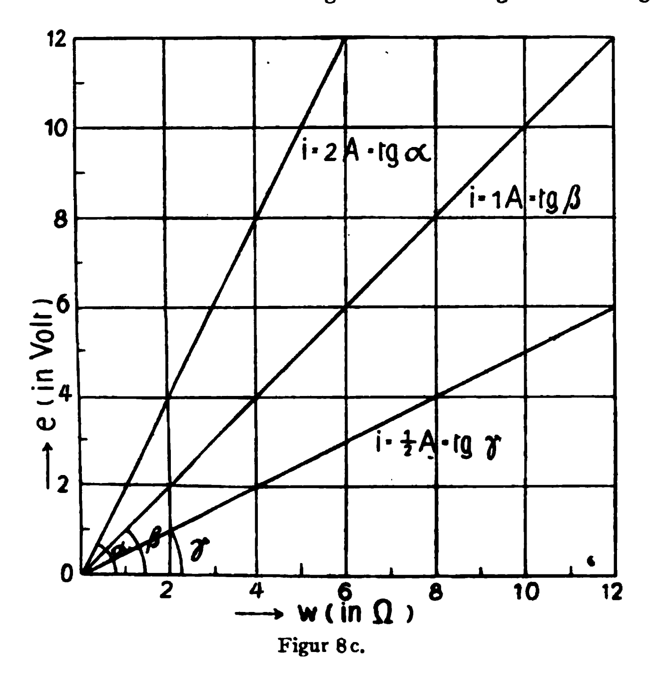
Figur 8a.

Die drei Formen des Ohmschen Gesetzes lassen sich leicht zur graphischen Darstellung bringen. Man kann erstens, bei gegebenem Widerstande, die Stromstärke als Funktion der elektromotorischen Kraft darstellen; man erhält dann die Kurven gleichen Widerstandes (Isoresisten), sie sind, wie die Figur 8a zeigt, gerade Linien durch den Anfangspunkt, desto steiler, je kleiner der Widerstand ist, und zwar ist der Widerstand gleich dem Kotangens des Steigungswinkels. Man kann zweitens, bei konstanter elektromotorischer Kraft, die Stromstärke als Funktion des Widerstandes darstellen, d. h. die Isodynen zeichnen; sie sind, wie Figur 8b zeigt, gleichseitige Hyperbeln, desto flachere, je größer e ist; und zwar ist e gleich irgend einer, durch eine Abszisse und die zugehörige Ordinate gebildeten Rechteckfläche. Drittens kann man die elektromorische Kraft, bei gegebener Stromstärke, als Funktion des Widerstandes angeben, also die



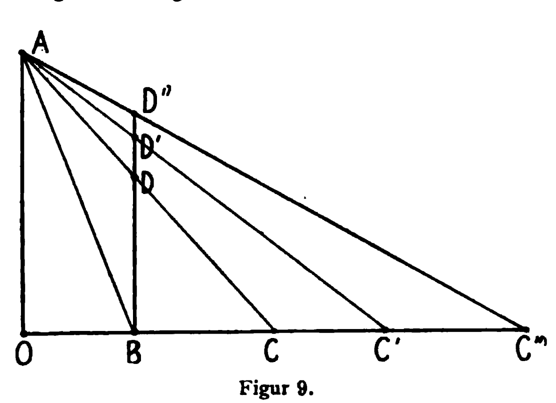
Figur 8b.

Isokineten aufzeichnen; es sind, wie Figur 8c veranschaulicht, wiederum gerade Linien durch den Anfangspunkt, und zwar desto steilere, je größer die Stromstärke ist; und zwar ist die Stromstärke gleich dem Tangens des Steigungswinkels.



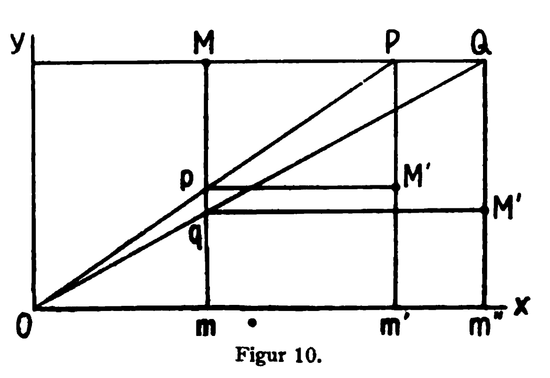
Figur 8c.

Für die praktische Anwendung jeder dieser drei Darstellungen ließen sich zahlreiche Beispiele anführen und werden zum Teil noch bei späterer Gelegenheit angeführt werden. Hier muß es zunächst an zwei Beispielen genügen. Das eine bezieht sich auf die dritte Darstellungsweise und wird durch Figur 9 illustriert. OA sei die elektromotorische Kraft, OB der Widerstand der sie liefernden Batterie und BC der Widerstand der äußeren Schließung; dann ist $i = tg\ ACO$ die Stromstärke; für andere äußere Widerstände BC' und BC'' erhält man andere Stromstärken, nämlich $tg\ AC'O$ und $tg\ AC''O$; der Grenzwert der überhaupt zu erzielenden Stromstärke wird durch $tg\ ABO$ dargestellt. Zieht man ferner durch B eine Vertikale bis zum Schnittpuukt mit der betreffenden Böschungslinie, so erhält man in BD, bzw. BD' oder BD'' die Potentialdifferenz zwischen den Polen der Batterie oder, was dasselbe ist, die nach außen wirksame elektromotorische Kraft; sie ist desto größer, je größer der äußere Widerstand ist. Sind zwei Werte, etwa BD und BD', der effektiven elektromotorischen Kraft bekannt, so kann man die ganze elektromotorische Kraft sowie den Widerstand der Batterie finden, indem man die Linien CD und $C'D'$ bis zu ihrem Schnittpunkte verlängert und von diesem ein Lot auf die Basislinie fällt.



Figur 9.

Das andere Beispiel bezieht sich auf die Darstellung durch Hyperbeln. Nun ist es allerdings mißlich, ein Verfahren anzuwenden, das die mühselige Zeichnung von Hyperbeln erfordert; indessen läßt sich ohne Schwierigkeit einsehen und wird aus unserem Beispiele zur Genüge hervorgehen, daß man dieser Zeichnung in Wahrheit gar nicht bedarf. In der Figur 10 mögen die Koordinaten des Punktes *M* den Widerstand eines Leiters *Om* und die in ihm durch eine gegebene elektromotorische Kraft erzeugte Stromstärke *mM* bedeuten; man soll die Stromstärken in Leitern von den Widerständen *Om'* bzw. *Om''* finden. Man ziehe durch *M* die zur Abszissenachse parallele Linie *MPQ*, errichte in *m'* und m'' die Vertikalen *m'P* und *m''Q* und ziehe *OP* und *OQ*; dann sind *mp* und *mq* die gesuchten Stromstärken; und zieht man nun noch die Horizontalen *pM'* und *qM''*, so stellen die Punkte *M'* und *M''* für die beiden neuen Leiter Widerstand und Stromstärke durch ihre Koordinaten in derselben Weise dar wie *M* für den gegebenen Leiter. Es ist einleuchtend, daß die drei Punkte *M*, *M'* und *M''* auf einer Hyperbel liegen.



Figur 10.

Schließlich kann man alle drei Beziehungen zu einer Fläche, die man die Ohmsche Fläche nennen kann, vereinigen; es ist, wie man ohne weiteres einsieht, ein hyperbolisches Paraboloid und, da zwei seiner Schnittscharen gerade Linien sind, zugleich eine Regelfläche; natürlich ist von der Fläche nur der positiv-positive Quadrant ausgebildet.

Zu den drei Hauptformen, in denen man das Ohmsche Gesetz aussprechen kann, tut man gut, noch eine vierte hinzuzufügen, die zwar gegenüber dem schon früher Betonten nichts Neues enthält, aber doch geeignet ist, das Wesen des stationären elektrischen Stroms in besonders helles Licht zu setzen. Diese Ausspruchsform lautet: Für stationäre Strömung ist der Widerstand von den besonderen Umständen, unter denen die Strömung erfolgt, unabhängig und lediglich durch die drei Konstanten: Länge, Querschnitt und Leitvermögen des Leiters bestimmt (daß diese Größen ihrerseits durch gewisse Umstände, wie Temperatur, Magnetisierung usw. beeinflußt werden, ist eine Sache für sich). Was dieser Ausspruch bedeutet, ersieht man am besten daraus, daß das entsprechende für nichtstationäre Ströme, z. B. für Wechselströme, nicht gilt, hier ist der Widerstand eine von den elektrischen Vorgängen, z. B. von der Selbstinduktion, abhängige Größe, das Ohmsche Gesetz verliert also seine einfache Bedeutung und muß in neue Formen gebracht werden, soweit das dann überhaupt noch möglich ist; ein Gegensatz, den man sehr zweckmäßigerweise auch dadurch zum Ausdruck gebracht hat, daß man alsdann für den Widerstand einen neuen Namen, Impedanz, eingeführt hat, von dem die Resistanz nur ein Teil ist. Ein anderer Fall, auf den man in der modernen Elektrotechnik das Ohmsche Gesetz angewendet hat, ist der magnetische Kreis; dieses magnetische Gesetz mag gewissen praktischen Nutzen haben, eine wissenschaftliche Bedeutung kann es aber, ganz abgesehen von der Genauigkeit seiner Erfüllung, schon deshalb nicht haben, weil der „magnetische Widerstand" von den magnetischen Verhältnissen des Kreises abhängt; und dann reduziert sich das Ohmsche Gesetz im wesentlichen auf eine Selbstverständlichkeit.

Die Ohmsche Form der Beziehungen zwischen den drei für den elektrischen Strom maßgebenden Größen hat sich so außerordentlich bewährt, daß Niemand

den Versuch machen wird, sie durch andere zu ersetzen. Immerhin ist einleuchtend, daß sich eine mathematische Formel in sehr verschiedener Weise umgestalten läßt, wobei sie schließlich vielleicht ganz neue Formen annimmt. Eine derartige Theorie, die von HANKEL[1]) angegeben worden ist, verdient Erwähnung gerade im Zusammenhange mit der zuletzt behandelten Frage der Natur des Widerstandes als einer Konstanten. HANKEL nämlich setzt die Stromstärke nicht gleich dem Verhältnis der elektromotorischen Kraft zum Widerstande, sondern gleich der Differenz dieser beiden Größen; es ist klar, daß das nur erlaubt ist, wenn die eine dieser Größen, hier der Widerstand, ganz neu definiert wird. Unmöglich kann er jetzt noch eine Konstante sein, er muß vielmehr mit der Stromstärke proportional gesetzt werden; eine Konstante ist nicht er, sondern sein Proportionalitätsfaktor u, d. h. der Widerstand für die Stromstärke eins, und diese Größe nennt HANKEL die Absorptionszahl des Leiters. Die Formel wird nunmehr:

$$I = E - W = E - uI = \frac{E}{1 + u} \quad . \tag{31}$$

Sind z. B. zwei Akkumulatoren, also 4 Volt, in einem Kreise vom Ohmschen Widerstande 4 Ohm tätig, so ist die Absorptionszahl gleich 3, und das soll besagen, daß von den vier Einheiten der Kraft drei absorbiert werden und nur eine als Strom übrig bleibt. Die weitere Ausgestaltung, die man im Original nachlese, wird, wie gesagt, komplizierter als bei OHM; es ergeben sich aber interessante Beziehungen; und jedenfalls ist es erkenntnistheoretisch von Interesse, wie verschiedenartig man eine und dieselbe Beziehung formulieren kann.

Das Ohmsche Gesetz ist eine Gleichung; das setzt voraus, daß die in ihm enthaltenen Größen in bestimmtem Maße gemessen werden. Ausführlich wird hiervon an anderer Stelle des Werkes gehandelt; hier sei nur folgendes angeführt. Am nächsten liegt es, die Stromstärke als fließende Elektrizitätsmenge zu messen nnd demgemäß gleich 1 zu setzen, wenn in der Zeit 1 durch den Querschnitt die Elektrizitätsmenge 1 fließt, d. h. diejenige Elektrizitätsmenge, welche auf eine gleich große in der Entfernung 1 die Kraft 1 ausübt, falls beide statisch und ponderomotorisch aufeinander wirken (vgl. Coulombsches Gesetz). Andererseits ist die elektromotorische Kraft 1 vorhanden, wenn die Differenz der Potentiale bei offenem Kreise gleich 1 ist, wenn also, den einen Pol zur Erde abgeleitet gedacht, der andere das Potential 1 hat. Hierdurch bestimmt sich schließlich der Widerstand 1 als derjenige einer Schließung, in der die elektromotorische Kraft 1 den Strom 1 erzeugt. Die Dimensionen in den Grundgrößen l (Strecke), t (Zeit), m (Masse) sind hiernach:

$$[i] = l^{3/2}\, t^{-2}\, m^{1/2} \quad [e] = l^{1/2}\, t^{-1}\, m^{1/2} \quad [w] = l^{-1}\, t \quad . \tag{32a}$$

Von dem Widerstande als einer, wie man sieht, reziproken Geschwindigkeit kann man sich nach MAXWELL[2]) eine anschauliche Vorstellung bilden, wenn man eine geladene Kugel ins Auge faßt, die durch den gedachten Widerstand mit der Erde verbunden wird; der Widerstand ist dann der reziproke Wert der Geschwindigkeit, mit der sich die Kugel zusammenziehen muß, wenn das Potential auf ihr trotz der Abgabe von Ladung an die Erde konstant bleiben soll. Die so definierten Maße heißen elektrostatisch; sie sind, wenn für die Grundbegriffe cm, sec und g als Einheiten genommen werden, für die Stromstärke sehr klein (schon zum Betriebe eines MORSEschen Relais z. B. sind mindestens 200000 Ein-

[1]) W. HANKEL, Wied. Ann. **39.** 369. 1890. Vgl. auch dazu für manche Zusammenhänge: W. v. BEZOLD, Wied. Ann. **3.** 12. 1878.

[2]) MAXWELL, Lehrb. d. El. u. d. Magn. **1.** 418.

heiten erforderlich), für die elektromotorische Kraft ziemlich groß (ungefähr 300 DANIELLsche Elemente) und folglich für den Widerstand ungeheuer groß (z. B. gleich dem eines Quecksilberfadens von 1 qmm Querschnitt und einer Länge gleich der Bahn der Erde um die Sonne).

Im allgemeinen (in der Praxis sogar ausschließlich) bedient man sich eines anderen Maßsystems, des sogenannten elektromagnetischen oder vielmehr eines aus diesem durch gewisse Multiplikationen mit Potenzen von 10 abgeleiteten; in ihm heißt die Einheit der Stromstärke Ampere, die der elektromotorischen Kraft Volt, die des Widerstandes Ohm, und es gelten zu den elektrostatischen Einheiten i, e, w die folgenden Beziehungen:

$$1\ A = 3 \cdot 10^9 i \qquad 1\ V = \frac{1}{300}\ e \qquad 1\ \Omega = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}}\ w \tag{32b}$$

Dabei tritt noch eine weitere Änderung ein: die beiden primär definierten Größen sind hier nicht Stromstärke und Kraft, sondern Stromstärke und Widerstand; und zwar ist das Ampere der Strom, der in der Sekunde 0,00001038 Äquivalente einer Substanz, speziell für die Definitionssubstanz Silber in der Sekunde 1,1183 mg, in der Stunde 4,02588 g abscheidet; das Ohm aber der Widerstand eines Quecksilberfadens von 1 qmm Querschnitt und 106,3 cm Länge bei 0° C. Indirekt bestimmt sich dann aus dem Ohmschen Gesetze das Volt als diejenige elektromotorische Kraft, die in einer Schließung von einem Ohm gerade ein Ampere Strom erzeugt.

Die theoretische Seite des Ohmschen Gesetzes darf nicht abgeschlossen werden, ohne der Beziehungen dieses Gesetzes zum Energieprinzip wenigstens kurz Erwähnung zu tun; zu einer ausführlichen Betrachtung bietet das Kapitel über die Wärmewirkungen des Stromes bessere Gelegenheit. Am besten läßt sich der Zusammenhang aufdecken, indem man zeigt, wie sich das Ohmsche Gesetz als Folge des Energieprinzips ergibt. Nun sagt dieses letztere, auf unseren Fall angewandt, aus, daß die Arbeit, die der elektrische Strom leisten kann (gleichviel in welchen Formen), genau gleich der Arbeit ist, die zur Erzeugung des Stromes erforderlich war. Wie groß diese letztere sei, läßt sich nun nicht immer in einfacher Weise angeben; insbesondere entstehen gewisse Schwierigkeiten in dem Falle der Erzeugung aus chemischer Energie, d. h. durch galvanische Elemente. Ganz allgemein aber läßt sich die Erzeugungsarbeit angeben z. B. bei der dynamischen Erzeugung elektrischer Ströme, also bei der Erregung sogenannter Induktionsströme durch Bewegung von Leitern im Magnetfelde (vgl. den Artikel „Induzierte Ströme"). Hier ist die aufgewandte Arbeit proportional und, wenn in geeignetem Maße gemessen wird, geradezu gleich dem Produkte aus elektromotorischer Kraft und Stromstärke, in Formel:

$$A = e \cdot i \quad , \tag{33}$$

und dieser Ausdruck muß, eben des Energieprinzips halber, wenn für eine, so auch für jede andere Erzeugungsart in sinngemäßer Anwendung gelten; energetisch gesprochen, stellt er die elektromotorische Kraft oder die Spannung als Intensitätsfaktor, die Stromstärke als Quantitätsfaktor der Energie hin. Andererseits läßt sich nun die vom Strome geleistete Arbeit in einigen Fällen sehr exakt messen; am einfachsten dann, wenn diese Arbeit in der Erwärmung des Schließungskreises besteht; für diesen Fall hat schon JOULE gezeigt, daß die Erwärmung, wenn sie die einzige Leistung ist, in erzeugten Kalorien gemessen mit dem Widerstande und mit dem Quadrate der Stromstärke proportional ist; und der Proportionalitätsfaktor, den man noch hinzufügen muß, wird, wenn Widerstand und Stromstärke in einem dem obigen entsprechenden

Maße ausgedrückt werden, gerade das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit oder das reziproke Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit; nennt man letzteres j, so erhält man also aus der Erfahrung die Formel:

$$W = \frac{w\,i^2}{j} \qquad (34)$$

Aus den beiden Gleichungen folgt aber mit Rücksicht darauf, daß

$$A = j \cdot w$$

ist, das Ohmsche Gesetz in der Form

$$e = i \cdot w \;.$$

Die Messung läßt, wie man weiß, eine derartige Genauigkeit zu, daß man auf diesem Wege das Wärmeäquivalent in ausgezeichneter Weise bestimmen kann. Umgekehrt bedeutet der gute Wert von j, den man so erhält, eine experimentelle Bestätigung des Ohmschen Gesetzes.

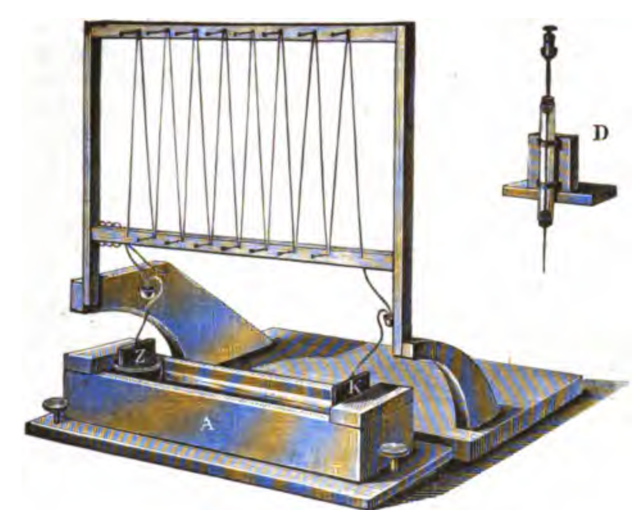
10. Damit sind wir zu der Frage der experimentellen Prüfung des Ohmschen Gesetzes überhaupt gelangt. Im Prinzip bietet sie keine Schwierigkeiten dar; nur ist es nicht in allen Fällen ganz leicht, solche Anordnungen zu treffen, daß die Kontrolle einigermaßen genau wird; und die höchste Genauigkeit ist nur durch sehr sorgfältig erwogene und schließlich recht komplizierte Einrichtungen zu erzielen. Hieraus erklärt es sich, daß die bezüglichen Versuche zwar schon von OHM selbst und seinen Zeitgenossen begonnen, aber erst in neuerer Zeit in völlig befriedigender Weise zu Ende geführt worden sind. Die Hauptsache ist, dafür zu sorgen, daß bei einer bestimmten Versuchsreihe von den verschiedenen, die Stromstärke bestimmenden Größen nur eine einzige variiere, also entweder nur die elektromotorische Kraft oder nur der Widerstand; und in letzterem Falle wiederum wird es notwendig, seine einzelnen Faktoren, nämlich die Länge, den Querschnitt, das Material und eventuell die Temperatur einzeln Variationen unter Konstanterhaltung der übrigen zu unterwerfen oder aber, falls das nicht angängig sein sollte, entsprechende, der Rechnung zugängliche Anordnungen zu treffen. Wie man dabei die Stromstärke mißt, ob direkt oder indirekt (durch ein Nullverfahren), und welche Apparate man dabei benutzt, wird in einem anderen Artikel dieses Werkes ausführlich erläutert.

Voranzuschicken sind, als wesentlich älteren Ursprungs, die Experimentaluntersuchungen über die Frage, ob und inwieweit der Abfall des Potentials, auf gleiche reduzierte Längen des Schließungskreises bezogen, wirklich überall der gleiche ist, womit ja indirekt das Ohmsche Gesetz in gewissem Sinne auch schon bewiesen ist. Derartige Prüfungen hat, natürlich ohne das Ohmsche Gesetz zu kennen, schon 1801 ERMAN[1]) ausgeführt; und zwar benutzte er aus naheliegenden Gründen eine Flüssigkeitssäule. Die Flüssigkeit befand sich im Innern einer langen Röhre, die mit seitlichen Ausläufern und durch diese mit Drähten und einem empfindlichen Elektroskop in Verbindung stand; gab es z. B. drei solche Prüfstellen in gleichen Abständen, und richtete man es so ein, daß die erste und die letzte entgegengesetzt gleiche Elektrisierung zeigten, so ergab sich an der mittleren Stelle Neutralität. Eingehender sind die Untersuchungen von R. KOHLRAUSCH[2]) aus dem Jahre 1848, zu denen der in Figur 11 wiedergegebene Apparat diente. Das galvanische Element bestand aus einem läng-

[1]) ERMAN, Gilb. Ann. **8.** 205. 1801; **10.** 1. 1802.
[2]) R. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **75.** 88 u. 250. 1848; **78.** 1. 1849.



lichen Kasten A, der Kupfersulfatlösung, eine Kupferplatte K und ein poröses Gefäß mit einer Zinksulfatlösung und einer Zinkplatte Z enthielt; die äußere Schließung bestand aus einem langen Drahte, der zickzackförmig auf einem Holzrahmen befestigt war. Ein Punkt a der Kette wurde mit der einen Platte eines Kondensators und mit der Erde verbunden, ein anderer b mit der anderen Kondensatorplatte, durch die Ladung des Kondensators erhielt man so die Potentialdifferenz zwischen den Punkten a und b; um auch den flüssigen Teil der Schließung in die Versuche einbeziehen zu können, benutzte man die Drahtsonden D. Durch Variierung der Punkte a und b, durch Wahl verschiedener Leiter usw. konnte auf diese Weise ziemlich genau nachgewiesen werden, daß das Gefälle konstant, und daß es für verschiedene Leiter verschieden groß ist.



Figur 11.

Derartige Versuche sind später noch vielfach wiederholt und modifiziert worden, und man hat auch mehrere Anordnungen zur Demonstration des Potentialabfalls angegeben. Von diesen letzteren sei hier eine aus neuerer Zeit erwähnt, die von Grimsehl [1]) beschrieben ist. Auf einer mit eigenartiger, weithin gut sichtbarer Teilung versehenen Holzleiste sind zwei Nickelindrähte von 0,5 mm Dicke und je 2 m Länge parallel nebeneinander im Abstande von 2 cm ausgespannt und an den Enden an Messingklötzen befestigt, die durch je einen Stöpsel leitend verbunden werden können. Die Klötze des einen Endes werden mit einer dreizelligen Akkumulatorenbatterie verbunden, und die beiden Drähte können in Serie oder nebeneinander geschaltet werden. Den Spannungsabfall mißt man mit einem Demonstrationsvoltmeter, man kann ihn aber auch mit Hilfe von Glühlampen verschiedener Spannung (2, 4, 6 Volt) direkt dem Auge vorführen, indem man diese als Brücken für die Drähte benutzt. — Oder man benutzt nach Bohnert [2]) einen sehr langen (50—100 m) Zickzackdraht, legt ihn an die städtische Leitung von 220 Volt und demonstriert mit einem Kolbeschen Elektrometer, dessen Gehäuse zur Erde abgeleitet ist, in Verbindung mit einem Kondensator, dessen Zuführungsdrähte man mit beliebigen Stellen der Leitung verbindet; nach erfolgtem Abheben zeigt das Elektrometer einen Ausschlag, den man weithin sichtbar machen und durch Einschaltung verschiedener, auch flüssiger Leiter usw. variieren kann.

Was nun den eigentlichen Nachweis des Ohmschen Gesetzes betrifft, so ist die Literatur darüber so ausgedehnt und zum überwiegenden Teile so stark veraltet, daß es genügen muß, zuerst eine allgemeine Übersicht zu geben und dann auf einige besonders sorgfältige Arbeiten etwas näher einzugehen.

Um die Abhängigkeit des Widerstandes und damit der Stromstärke von der

---

[1]) Grimsehl, Ztschr. f. phys. u. Chem. Unt. **15**. 204. 1902.
[2]) Bohnert, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **16**. 25. 1903.



Länge des Leiters zu erweisen, muß man nicht nur die Länge der metallischen Teile der Schließung in einem bestimmten Verhältnis abändern, z. B. ver-n-fachen, sondern ebenso auch mit der — hier besser als Dicke zu bezeichnenden — Länge der Flüssigkeitsschicht im galvanischen Elemente verfahren (bei Anwendung von Thermoelementen wird das einfacher); am besten gelingt das bei Anwendung eines mit Flüssigkeit gefüllten Troges, in dem rechteckige Metallplatten verschiebbar sind; die Dicke der Metallplatten selbst, die eigentlich auch variiert werden müßte, spielt, wenn nicht die äußerste Genauigkeit erstrebt wird, keine Rolle. Schlimmer steht es hinsichtlich der metallischen Leitungsstücke, die der für die Versuche unentbehrliche Meßapparat enthält; bei einer Tangentenbussole mit einer einzigen, sehr dicken Windung, kann man vielleicht den so entstehenden Fehler vernachlässigen, nicht aber bei einem Galvanometer mit mehreren oder gar vielen Windungen dünnen Drahtes, hier muß man entweder den Widerstand der Rollen genau kennen, um ihn in Rechnung ziehen zu können, oder man muß ihn willkürlich variieren können. Dabei ergibt sich einerseits die neue Schwierigkeit, daß durch Vergrößerung des Galvanometerwiderstandes auch dessen Empfindlichkeit verändert wird, namentlich, wenn jene Vergrößerung durch Steigerung der Länge erzielt wird; andererseits aber kann man gerade diesen Parallelismus benutzen, um den gewünschten Nachweis zu führen. So schloß z. B. Pouillet[1]) mit einem Thermoelement und Drahtwindungen, die auf einen Galvanometerrahmen aufgewickelt waren, einen Kreis; durch Verdoppelung dieser Windungen wurde offenbar die Wirksamkeit des Apparates ebenfalls verdoppelt; es zeigte sich aber, daß der Ausschlag unverändert blieb, und hieraus folgt, daß der Strom mit Verdoppelung der Leitungslänge auf die Hälfte zurückgegangen war. Offenbar kann man diese Idee noch in verschiedenen Formen anwenden, um den gewünschten Nachweis zu führen.

Was zweitens die Abhängigkeit des Widerstandes vom Querschnitt des Leiters betrifft, so kann man diese (direkte Methoden würden hier auf erneute Schwierigkeiten stoßen) jetzt einfach nach der Methode der Substitution ermitteln, indem man das Gesetz der Abhängigkeit von der Länge bereits als bekannt ansieht. Man braucht nur festzustellen, wie sich die Längen zweier Leiter verhalten müssen, damit, wenn ihre Querschnitte sich wie $1:n$ verhalten, bei Vertauschung des einen mit dem anderen der Strom seine Stärke nicht ändere; den zweiten Leiter wird man zu diesem Zwecke passenderweise mit einem Schieber versehen, um ihn auf die gewünschte Länge abgleichen zu können. Man findet, daß die Längen sich ebenfalls wie $1:n$ verhalten müssen; und daraus ist zu schließen, daß der Widerstand umgekehrt proportional mit dem Querschnitt des Leiters ist.

Es könnte ferner noch die Frage aufgeworfen werden, ob, bei gleicher Größe des Querschnittes, seine Gestalt von Einfluß auf den Widerstand sei — eine Frage, die man gar nicht unvernünftig finden wird, wenn man bedenkt, daß man sich bei den theoretischen Deduktionen ganz an das Gleichnis mit dem Flüssigkeitsstrom hält, daß aber bei diesem die Form des Bettes durchaus nicht einflußlos ist, und daß es insbesondere darauf ankommt, wie sich bei dem Querschnitt der Umfang zur Fläche verhält; freilich zeigt diese Betrachtung sofort die Begrenztheit jenes Gleichnisses, da doch der Flüssigkeitsstrom in einem Rohr oder mindestens in einem Bette verläuft, der elektrische Stromleiter aber eine freie Begrenzung besitzt, so daß irgend etwas der äußeren Reibung Entsprechendes nicht auftreten wird oder doch nicht mit Sicherheit erwartet werden darf. Tatsächlich ergeben denn auch die bezüglichen Versuche ein negatives Resultat: die Form des Querschnitts ist für den Widerstand innerhalb der Genauigkeits-

[1]) Pouillet, C. R. 4. 267. 1837; Pogg. Ann. 42. 281. Vgl. auch die späteren Versuche von W. Beetz, Pogg. Ann. 125. 126. 1865.

grenzen der Versuche gleichgültig. Allerdings ist diese Genauigkeit aus verschiedenen Gründen nicht allzu groß. Denn, um sicher zu sein, dasselbe Material zu haben, muß man denselben Leiter nacheinander in verschiedene Querschnittsformen bringen, z. B. indem man ihn, der anfangs kreisrund war, flach klopft; oder indem man einen vollen Zylinder durch Ausbohrung in einen Hohlzylinder verwandelt oder dergleichen mehr; bei allen diesen Manipulationen wird aber der physikalische Zustand des Materials geändert, und man muß den Körper, z. B. durch Ausglühen, erst wieder auf den früheren Härtezustand bringen usw. Schließlich kann aber an der Beweiskraft der Versuche bis zu einem großen Grade von Feinheit doch nicht gezweifelt werden.

Mit der Frage der Querschnittsform ist eine andere verwandt, nämlich die Frage, ob es von Einfluß sei, ob der Leiter geradlinig oder gekrümmt oder in komplizierter Weise gewunden oder etwa gar an einzelnen Stellen geknickt ist. In allen diesen Fällen mit Ausnahme ergibt sich eine glatt negative Antwort, auch hier wieder eine Abweichung von der Analogie mit dem Flüssigkeitsstrom. Nur der Fall scharfer Knicke ist nicht so einfach zu erledigen, weil es hier nahezu unmöglich ist, fremdartige Einflüsse, wie Selbstinduktion, Querschnittsänderung usw. auszuschließen; es läßt sich aber immer durch Annäherung zeigen, daß die etwa gefundenen Abweichungen vom normalen Verhalten auf derartige Faktoren zurückzuführen sind, und daß hiervon abgesehen das Ohmsche Gesetz auch für Knicke gilt.

Endlich tritt häufig der Fall ein, daß sich der Querschnitt des Leiters plötzlich ändert, daß er also auf einer gewissen Strecke einen bestimmten, danach aber einen anderen, ebenfalls bestimmten Wert hat; diese Frage gehört offenbar nicht mehr hierher, da alsdann die körperliche Natur des Leiters eine entscheidende Rolle spielt; es ist deshalb auf weiter unten zu verweisen, wo dann auch der Fall allmählich sich ändernden Querschnitts berührt wird.

Auch hinsichtlich der Verschiedenheit des Widerstandes von Leitern, deren geometrische Verhältnisse genau die gleichen sind, ist hier nur ein Hinweis am Platze. Denn diese Verschiedenheit führt auf die Einführung einer besonderen, spezifischen Stoffkonstante, des Leitvermögens λ, dem, einschließlich seiner Abhängigkeit von der Temperatur, ein besonderer Abschnitt dieses Werkes gewidmet ist. Hier sei nur erwähnt, daß dieser Einfluß außerordentlich stark ist (viel stärker als die meisten stofflichen Einflüsse im Gebiete der Physik); schon bei ähnlichen Stoffen, z. B. den Metallen, variiert die Leitfähigkeit im Verhältnis von 1:50, bei Flüssigkeiten sinkt der Wert auf den millionsten Teil und weiter herunter, und noch viel weiter bei den sogenannten Isolatoren.

Nach alledem ist das Ohmsche Gesetz, soweit es den Widerstand betrifft, als bestätigt anzusehen. Was andererseits die Proportionalität des Stromes mit der elektromotorischen Kraft betrifft, so kommt es nunmehr darauf an, diese letztere zu ändern, ohne den Widerstand mit zu ändern, was wiederum nur durch Kunstgriffe zu leisten ist. Dabei ergibt sich zunächst, daß die elektromotorische Kraft von den geometrischen Verhältnissen des galvanischen Elementes, insonderheit von der Größe der benutzten Metallplatten sowie von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, die sie trennt, unabhängig ist; und ganz Entsprechendes gilt von den Thermoelementen und, mutatis mutandis, sogar von den dynamischen Stromerregern. Es erscheint das zunächst gewiß auffällig und hat auch vor hundert Jahren, als es gefunden wurde, vielfach Zweifel erregt; es wird aber ganz natürlich und schließlich selbstverständlich, wenn man erwägt, daß der Begriff der elektromotorischen Kraft auf den der Stromstärke zugeschnitten ist, und daß diese, richtiger ausgedrückt, eine Strommenge bedeutet, d. h. auf den ganzen Querschnitt bezogen ist; führte man statt dessen die Stromdichte und die ihr entsprechende erzeugende Größe ein, so würden sich die Verhältnisse sofort anders gestalten. Nimmt man ferner statt eines einzigen Elementes deren zwei

von ganz gleicher Art, die man hintereinander, also in der Reihenfolge positiver Pol, negativer Pol, schaltet, so muß man, um es mit einem unveränderten Widerstande zu tun zu haben, entweder den Widerstand der Schließungs- und Meßleitung so groß machen, daß die Verdoppelung des Widerstandes im Erzeuger gleichgültig ist, oder man muß Elemente anwenden, bei deren Hintereinanderschaltung der Widerstand nicht merklich wächst. So kann man z. B. in den schon oben erwähnten Trog, der mit der aktiven Flüssigkeit gefüllt ist, und in den an den Enden eine Kupfer- und eine Zinkplatte eintauchen, in der Mitte noch eine Doppelplatte von Kupfer und Zink eintauchen, derart, daß sie die Zinkseite der Kupferplatte, die Kupferseite der Zinkplatte zukehrt; man hat dann zwei Elemente, deren Widerstand zusammengenommen nicht größer, in Wahrheit sogar etwas kleiner ist als der eines einzelnen, und man findet nun in der Tat gerade eine Verdoppelung der Stromstärke. In ähnlicher Weise läßt sich auch bei der Hintereinanderschaltung zweier verschiedener Elemente zeigen, daß sich die Stromstärken ebenfalls addieren (oder subtrahieren, wenn die Schaltung gegensinnig erfolgt); jedoch treten hier für die Zwecke der größten Genauigkeit wieder andere Schwierigkeiten, nämlich solche elektrochemischer Art, auf. Schließlich kommt auch hier ein spezifischer Faktor in Betracht, eben die elektromotorische Kraft eines bestimmten galvanischen Elements; hierüber wird an anderer Stelle gehandelt, es sei daher nur bemerkt, daß dieser spezifische Faktor bei weitem nicht so beweglich ist wie der der Leitfähigkeit; die meisten galvanischen Kombinationen haben eine dem ungefähren Werte oder doch der Größenordnung nach übereinstimmende elektromotorische Kraft, und es wird sich daher auch die erzeugte Stromstärke in relativ engen Grenzen bewegen; anders verhält es sich bei den Thermoelementen oder gar bei den dynamischen Erregern.

11. Nach diesen allgemeinen Ausführungen, die doch überall erkennen lassen, wo die Fehlerquellen lauern und wie eng die Grenze der Genauigkeit gesteckt ist, muß nun einer der Versuche, den Nachweis möglichst exakt zu führen, etwas ausführlicher besprochen werden; und hierzu eignet sich keiner besser, als der in den Jahren 1874—76 von einer Kommission der British Association durchgeführte; es gehörten ihr MAXWELL, EVERETT und SCHUSTER an, und es hat sich insbesondere MAXWELL an der Ausarbeitung der Pläne, CHRYSTALL an der experimentellen Durchführung beteiligt.[1])

Als Form, in der das Ohmsche Gesetz geprüft werden sollte, wurde der Ausspruch gewählt, daß der Widerstand von der Stromstärke unabhängig sein soll. Da nun der Widerstand eines Leiters, auch nach den genauesten Untersuchungen, unabhängig ist von der Richtung, in der der Strom hindurchfließt (von den Sonderfällen der sog. irreziproken Leitung soll hier abgesehen werden), so leuchtet ein, daß der Widerstand, wenn überhaupt, nur von den geraden Potenzen der Stromstärke abhängen kann. Es würde also zu setzen sein:

$$w = w_0 (1 + \mu i^2 + \mu' i^4 + \ldots)$$

und entsprechend

$$e = w_0 i (1 + \mu i^2 + \mu' i^4 + \ldots)$$

wo man sich aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem ersten Zusatzgliede wird begnügen können. Dabei bieten sich zwei Möglichkeiten dar: der Koeffizient μ kann positiv oder negativ sein; jene, besonders von W. WEBER gemachte Annahme würde etwa bedeuten, daß mit steigender Kraft der Strom schließlich nicht mehr ganz mitkommt, daß also eine Art von Sättigung eintritt; diese Annahme, die von

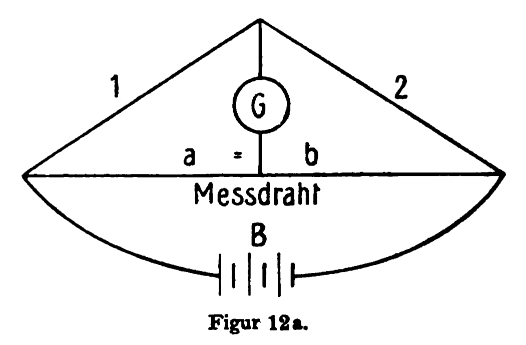
[1]) CLERK MAXWELL, Rep. Brit. Ass. 1874, p. 36 u. 1876. p. 36. — CHRYSTALL, ib. 1876, p. 36. — A. SCHUSTER, ib. 1874.

SCHUSTER auf Grund gewisser (inzwischen überholter) Versuche gemacht wurde, würde bedeuten, daß bei kleineren Kräften die Stromwirkung nicht voll zustande kommt und sich erst mit wachsender Kraft völlig ausbildet. Für das Verhältnis der Widerstände zweier Leiter würde dann weiter folgen:

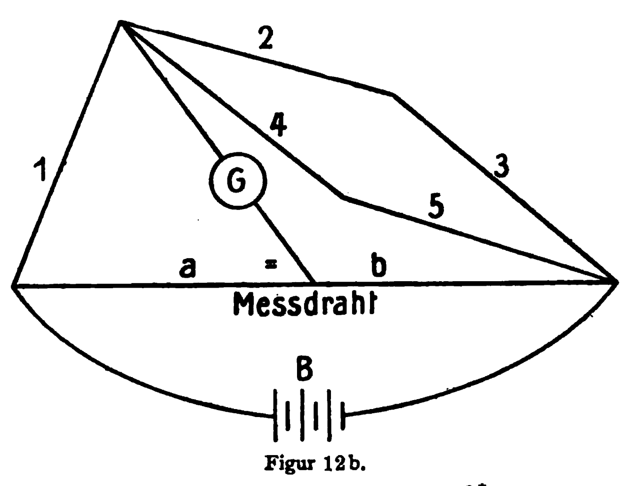
$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{l_1}{l_2}\,\frac{q_2}{q_1}\left\{1 + \mu\, i^2 \left(\frac{1}{q_1^{\,2}} - \frac{1}{q_2^{\,2}}\right) + \ldots\right\}\;;$$

dieses Verhältnis würde also, wenn μ von null verschieden ist, von der Stromstärke abhängen. Läßt man also einen Strom nacheinander durch zwei Leiter von verschiedenen Querschnitten fließen, so müssen die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in dem Leiter mit kleinerem Querschnitt größer ausfallen; und wenn die beiden Widerstände gleich sind für schwache Ströme, so werden sie es für starke Ströme nicht mehr sein.

Die erste Methode, die das Komitee ins Auge faßte, bedient sich eines Satzes von fünf Widerstandsrollen von sehr exakt meßbarem Widerstande; zwei weitere dienten zur Vervollständigung der WHEATSTONEschen Brücke (über diese vgl. weiter unten); jede Rolle hatte 80 Ohm Widerstand, und ein Fehler von einem Viermilliontel hätte sich noch bemerklich machen müssen. Nach dem Ohmschen Gesetze müßte der Widerstand von vier Rollen, geschaltet in zwei Serien zu je zwei, ebenso groß sein wie der einer einzigen Rolle; andererseits ist der Strom in der einzelnen Rolle doppelt so stark wie der in jeder der vier Rollen. Wäre also das Ohmsche Gesetz nicht richtig, und fände man für die fünf Rollen, paarweise mittelst des gleichen Stroms verglichen, gleiche Widerstände, so dürfte das System der vier Rollen nicht mehr denselben Widerstand haben wie die einzelne. Eine Reihe von Quecksilbernäpfchen erlaubte jede Rolle mit dem System der vier anderen, beliebig zu zwei mal zwei angeordnet, zu vergleichen, und zwischendurch wurden immer wieder auch die einzelnen Rollen verglichen; die Figuren 12 a und b zeigen die betreffende Anordnung, die Gruppierung der Rollen selbst läßt Figur 12 c erkennen (der Napf *A* ist durch eine isolierende Wand geteilt, die starken Linien sind massive Kupferbügel, *FHLKG* ist die Meßbrücke, *M* ist die Batterie, *N* das Galvanoskop, in der Figur ist der Fall dargestellt, daß die Rolle 1 mit dem System (2 + 3 ‖ 4 + 5) verglichen wird, die Umschaltungen für andere Fälle sind leicht ersichtlich). Auf die einzelnen Verbindungs-

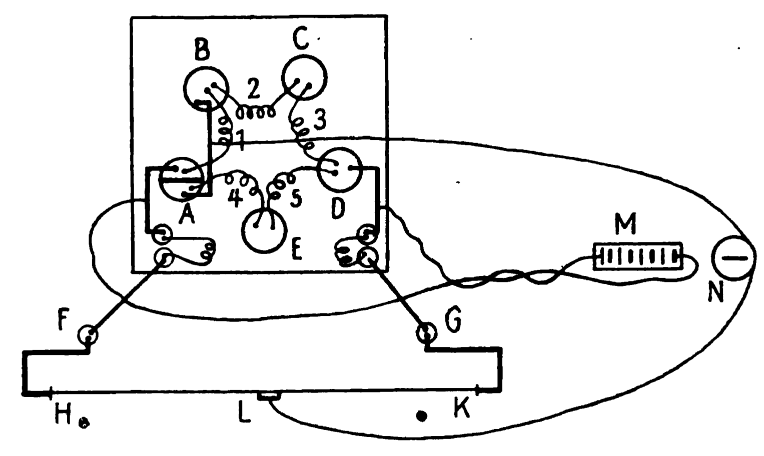


Figur 12a.



Figur 12b.

stücke wurde natürlich die äußerste Sorgfalt verwandt, und wegen der Brücke wurde noch eine besondere Korrektion ermittelt; ferner wurde eine Korrektion wegen unvollständiger Symmetrie der Anordnung gemacht, und schließlich wurden die Grenzen der Temperatureffekte ermittelt und in Rechnung gestellt. Schließ-



Figur 12c.

lich fand sich, daß keine Abweichung vom Ohmschen Gesetz mit irgendeiner Sicherheit zu konstatieren war, abgesehen von einem oder zwei Fällen, die aber nur Bedeutung hätten, wenn sie anderweitig bestätigt würden; und das ist, wie wir sehen werden, nicht der Fall.

Die zweite Methode ist der ersten insofern überlegen, als bei ihr die Unsicherheit wegen der Erwärmung der Drähte ganz in Wegfall kommt. Die Widerstände werden hier verglichen mit Hilfe von starken und schwachen Strömen, die abwechselnd und immer nur während eines kleinen Bruchteils einer Sekunde durch die Drähte geschickt werden. Der eine der beiden zu vergleichenden Widerstände ist ein sehr dünner und kurzer, in einem Glasrohr eingeschlossener Draht, der andere ein langer und dicker Draht von nahezu dem gleichen Widerstande. Wird der Strom durch beide Drähte gesandt, so ist seine Stärke im dünnen Drahte ein hohes Vielfaches von der im dicken Drahte, eine etwaige Abweichung vom Ohmschen Gesetze müßte also in dem dünnen Drahte sehr viel größer sein als in dem dicken. Werden also die beiden Drähte mit zwei gleich großen Widerständen zur WHEATSTONEschen Brücke vereinigt, so muß die Gleichgewichtsbedingung für die Galvanometernadel verschieden sein für schwache und starke Ströme, vorausgesetzt, daß der Fehlereinfluß der Erwärmung beseitigt ist, und das ist eben dadurch geschehen, daß in der Sekunde 80 oder gar 60 Wechsel ausgeführt werden, so daß die Temperatur des Drahtes sich während des Intervalls zwischen einem Stromstoß und dem nächsten nicht merklich ändern kann.

Nehmen wir an, es sei erreicht, daß die Galvanometernadel in der Nullage bleibt. Die Richtigkeit des Ohmschen Gesetzes vorausgesetzt bedeutet das, daß kein Strom durch das Galvanometer geht, sei es, daß mit dem schwachen, sei es, daß mit dem starken Strome operiert wird. Ist aber das Gesetz nicht richtig, so ist das scheinbare Gleichgewicht vielleicht lediglich das Ergebnis einer Folge von Strömen in wechselnder Richtung, nämlich in der einen, wenn der schwache, in der entgegengesetzten, wenn der starke Strom in Aktion ist. Um nun zu entscheiden, ob jenes oder dieses der Fall sei, braucht man offenbar nur die Richtung des schwächeren Stromes umzukehren; in jenem Falle muß das ein-

flußlos sein; in diesem hat es dagegen zur Folge, daß nunmehr beide Ströme in derselben Richtung durch die Brücke fließen, und die Nadel muß eine Ablenkung erfahren. In Formeln, wenn

$$w = w_0\left(1 - \frac{h}{q^2}\,i^2\right) = w_0\,(1 - \mu\, i^2)$$

gesetzt wird, wenn ferner x und $l - x$ die beiden Teile des Meßdrahtes sind, k der Bruchteil ist, den die schwächere elektromotorische Kraft von der stärkeren darstellt, a der Widerstand einer Vergleichsseite des Vierecks, B der angenäherte Widerstand der ganzen Brücke, b der des Batteriekreises, w_0 der Grundwiderstand jeder der beiden Meßseiten des Vierecks, p die Größe $b/[2\,w\,(B+b)]$ und D die „Determinante" der Brückenwiderstände ist: Dann ist der durch das Galvanometer fließende Strom im ersten Falle, zunächst allgemein:

$$i = \frac{a}{2\,D}\left[(l - 2\,x)(1 + k)\,e + w_0\,\mu\,p^2\,e^3\,(1 + k^3)\right]$$

im zweiten dagegen

$$i = \frac{a}{2\,D}\left[(l - 2\,x)(1 - k)\,e + w_0\,\mu\,p^2\,e^3\,(1 - k^3)\right] \quad ;$$

Formeln, die zeigen, daß man in beiden Fällen auf ganz verschiedene x einstellen muß (und auf andere wie bei stetiger Kraft). Macht man nun im ersten Falle den Strom zu null, so wird im zweiten:

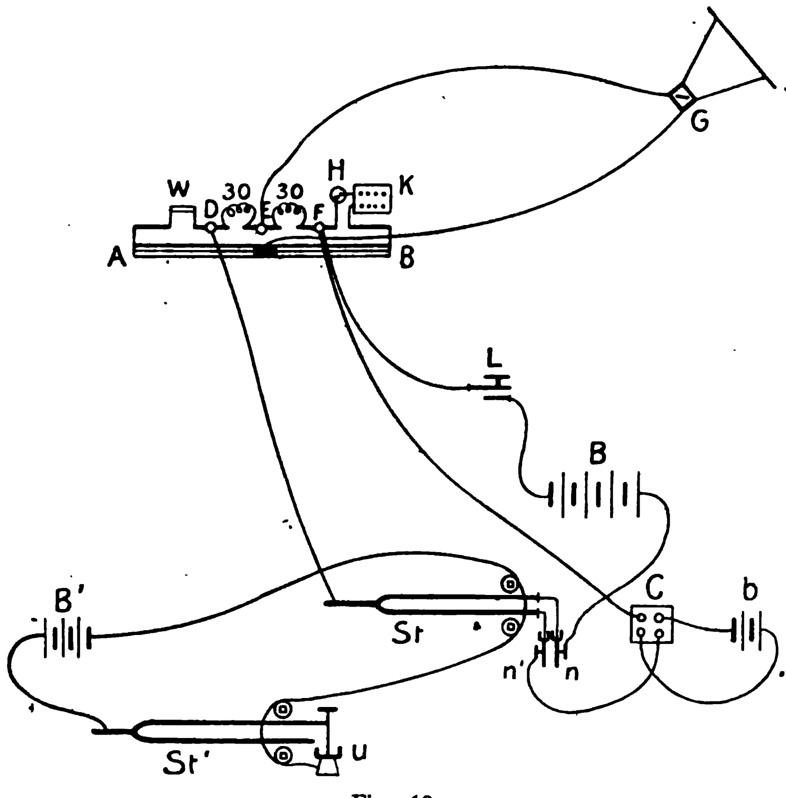
$$i = \frac{a}{D}\,w_0\,\mu\,p^2\,e^3\,(k - k^2)$$

und das wird am größten für $k = \frac{1}{2}$, nämlich

$$i = \left(\frac{a}{4\,D}\,w_0\,p^2\,e^3\right)\cdot\mu \quad .$$

In der speziellen Durchführung erwies sich das Experiment als überaus schwierig, namentlich mit Rücksicht auf die Mühe, einen tadellos funktionierenden Alternator zu finden; Morseschlüssel und rotierende Vorrichtungen der verschiedensten Art erwiesen sich als untauglich; schließlich entschied man sich für ein Paar elektrischer Stimmgabeln. Die ganze Anordnung geht aus Figur 18 hervor. AB ist der Meßdraht, G das Galvanometer, zwischen D und E bzw. E und F befinden sich zwei Widerstände von 30 Ohm, W ist der feine Draht, H die dicke Neusilberdrahtrolle von nahezu demselben Widerstande, K ein in zwanzigstel geteilter Widerstandskasten; D ist mit dem Stiel der Stimmgabel St verbunden, deren Zinken mittelst Ansatzdrähtchen in Quecksilbernäpfchen von einstellbarem Niveau tauchen; B ist eine Batterie von vier, b eine solche von zwei Daniells; C ein Schlüssel, mittelst dessen b ein-, aus- und umgeschaltet werden kann; F ist einerseits durch den Schlüssel L mit B und dem Näpfchen n, andererseits durch C und b mit dem Näpfchen n' verbunden. Der zweite Stromkreis mit der Batterie B', der Stimmgabel St' und dem Unterbrecher u dient zum Antriebe der Hauptgabel St. Auf die, übrigens leicht zu übersehende Wirkungsweise der Anordnung kann nicht eingegangen werden; es sei nur bemerkt, daß die zur Verfügung stehenden Größen, wie elektromotorische Kraft, Dicke der Drähte, Nullwiderstand usw. in den weitesten Grenzen variiert wurden, die elektromotorische Kraft zum Teil so weitgehend, daß der dünne Draht rot-

glühend wurde und schließlich schmolz. Alle Versuche lieferten ein negatives Resultat; aber es wurden schließlich die zuverlässigsten ausgewählt, um die Grenze der Genauigkeit festzustellen; und dabei fand sich, daß man folgendes als typisch aussprechen darf: Wenn ein Leiter aus Eisen, Platin oder Neusilber von einem



Figur 13.

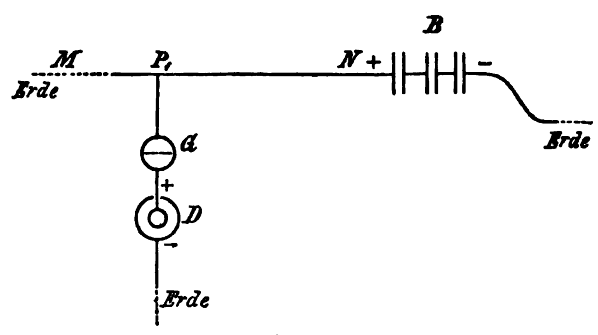
Quadratzentimeter Querschnitt für unendlich schwache Ströme einen Widerstand von einem Ohm hat, so ist sein Widerstand bei Erregung durch ein ganzes Volt (vorausgesetzt, daß die Temperatur genau gleich ist), nicht um ein Billiontel verschieden.

Eine dritte Methode, beruhend auf der Induktionswirkung plötzlich unterbrochener primärer Ströme, gab infolge an sich sehr interessanter Nebenerscheinungen, die aber nicht hierher gehören, für die vorliegende Frage nicht den Aufschluß von der gewünschten Sicherheit. Gerade dadurch aber lehrt sie, daß die Schlüsse, betreffend Abweichungen vom Ohmschen Gesetze, die Schuster früher auf Grund ähnlicher Versuche gezogen hatte, nicht aufrecht erhalten werden können.

12. Von den vielen anderen exakten Untersuchungen mit gleichem Endziel kann hier nur noch folgendes angeführt werden. Gaugain[1]) zeigte, daß die Entladung elektrisierter Körper, wenn man sie nur durch eine Schließung von hinreichendem Widerstande, also hinreichend langsam stattfinden läßt, genau den Gesetzen von Ohm folgt, so daß man hierin ein einfaches und elegantes Mittel zur Demonstration dieser Gesetze in der Hand hat. Um z. B. den Ein-

[1]) A. Gaugain, Ann. chim. phys. (3) **59.** 51; **60.** 326. 1860; **63.** 261, 1861.

fluß der Längen und der Querschnitte nachzuweisen, wandte GAUGAIN zwei Methoden an, die Methode der Abflußdauer einer bestimmten Elektrizitätsmenge durch verschiedene Baumwollfäden, und andererseits die Methode der Entladungsmenge in einer bestimmten Zeit. Beide Methoden lieferten eine sehr befriedigende Bestätigung der Gesetze, auch wurde noch insbesondere die Einflußlosigkeit der Gestalt der Fäden nachgewiesen. Indem GAUGAIN alsdann diese Ergebnisse zugrunde legte, konnte er auch die Beziehung zur Potentialdifferenz sowie die arithmetische Verteilung der Potentialwerte verifizieren. Von der Fortsetzung dieser Versuche wird später die Rede sein. Auf die arithmetische Abnahme des Potentials beziehen sich auch Versuche von LATIMER CLARK[1]) mit Hilfe der in Figur 14 dargestellten Anordnung. Eine starke Batterie B ist mit dem negativen Pole direkt, mit dem positiven unter Zwischenschaltung eines Drahtes MN von großem Widerstande zur Erde abgeleitet; ein DANIELLsches Element D ist mit dem negativen Pole ebenfalls abgeleitet, mit dem positiven unter Einschaltung eines Galvanometers G mit demjenigen Punkte P_1 des Drahtes verbunden, für den G stromlos wird; nimmt man jetzt statt des Elementes D deren zwei, drei usw., so findet man, daß die entsprechenden Punkte P_2, P_3 usw. zweimal, dreimal usw. entfernt von N liegen wie P_1; hieraus folgt aber, wie eine einfache Überlegung lehrt, die gleichförmige Abnahme des Potentials längs des Drahtes. Beide Versuche, der von GAUGAIN und der von CLARKE, eignen sich durch ihre Einfachheit auch zur Demonstration vor einem größeren Auditorium.



Figur 14.

Soweit die Verhältnisse in metallischen Leitern. Was die Flüssigkeiten betrifft, so sind zunächst diejenigen anzuschließen, die sich von den Metallen nur durch die sehr viel geringere Leitfähigkeit unterscheiden. Hier findet das Ohmsche Gesetz ebenfalls leicht seine Bestätigung. Schwierigkeit machen höchstens die sogenannten Isolatoren, weil bei ihnen die eigentlichen Strommethoden nicht anwendbar sind. Deshalb haben J. J. THOMSON und NEWALL,[2]) ganz ähnlich wie GAUGAIN, nach der Methode der Entladung gearbeitet. Sie benutzten einen Kondensator, bestehend aus koaxialen Kupferzylindern, getrennt durch die betreffende Flüssigkeit; und sie beobachteten den Gang der Ladung, d. h. den Abfall der Potentialdifferenz mittelst eines Quadrantelektrometers. Ist das Ohmsche Gesetz richtig, so mußte das Verhältnis der von 5 zu 5 Sekunden beobachteten Ausschläge konstant sein, vorausgesetzt natürlich, daß alle Fehlerquellen, betreffend Isolation, Nebenladung usw. beseitigt waren. Für Benzin bei verschiedenen Temperaturen (auch gefroren), ferner für Olivenöl und Paraffinöl wurde keinerlei Abweichung vom Ohmschen Gesetze beobachtet, obgleich die Potentialdifferenz von 500 auf 20 Skalenteile fiel. Schwefelkohlenstoff zeigte bei rascher Ladung anfangs einen schnelleren Potentialabfall als zuletzt, was einer Absorption entsprechen würde; durch verschiedene Verfahrungsweisen wurde das weiterhin bestätigt; jedoch treten die Abweichungen meist nur bei frisch destilliertem

---

[1]) L. CLARK, J. de phys. 1. 367. 1872.
[2]) J. J. THOMSON u. NEWALL, Proc. R. Soc 42. 410. 1887.

Schwefelkohlenstoff und auch bei diesem nicht regelmäßig auf, so daß nicht allzuviel daraus zu schließen sein dürfte.

Wesentlich abweichend gestaltet sich die Methodik für Elektrolyte, und hier wiederum für gut und schlecht leitende. Von den Arbeiten über die ersteren sei hier die von F. KOHLRAUSCH und NIPPOLDT[1]) herausgehoben. Als Erreger der Wechselströme diente ein in einem Multiplikator rotierender Magnet, dessen Tourenzahl mit Hilfe des Motors, einer Gebläsesirene, sehr bequem reguliert und gemessen werden konnte; die mittlere Stromstärke wurde durch ein Bifilardynamometer angegeben, der flüssige Widerstand wurde direkt mit einem Rheostaten verglichen. Die mittlere elektromotorische Kraft der Induktionssirene wurde theoretisch sowie durch Vergleich mit einem groveschen Elemente ermittelt und ergab sich bei 75 Touren in der Sekunde zu drei Vierteln eines Daniell. Um die Polarisation vollständig aufzuheben, wurden sehr große Elektroden, nämlich solche von 80 qcm Fläche, benutzt. Das Ohmsche Gesetz erwies sich nicht nur, in Bestätigung älterer Versuche, bei großen Kräften als erfüllt, sondern auch bei kleinen bis herab zu etwa 1/40 Daniell. Für Zinkvitriollösung zwischen amalgamierten Zinkelektroden wurde außerdem noch eine Prüfung mittelst Thermoelement ausgeführt und die Proportionalität mit der Stromstärke bis hinab zu etwa 1/200000 Daniell bestätigt.

Für Elektrolyte von geringer Leitfähigkeit ist das Ohmsche Gesetz ebenfalls nachgewiesen, und am weitesten geht in dieser Richtung eine Arbeit von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER,[2]) die sich auf „reines Wasser", d. h. auf Wasser im äußersten erreichbaren Zustande der Reinheit bezieht. Wegen der ungeheueren Widerstände konnte man nicht mit Wechselströmen beobachten, es wurden daher sehr kurze Stöße eines Gleichstroms benutzt; die Brückenanordnung wurde mit Rücksicht auf die Ausschaltung aller Fehlerquellen getroffen. Das Ergebnis war, daß die Brückeneinstellung merklich die gleiche blieb, ob man bis zu 4 Volt treibender Kraft hinunter oder bis zu 120 Volt hinauf ging; innerhalb dieser Grenzen ist das Ohmsche Gesetz somit auch für reines Wasser bestätigt.

Aus neuester Zeit sind noch einige Arbeiten zu erwähnen, die mit großer Sorgfalt durchgeführt wurden und zum Teil wenigstens Anomalien ergaben; es ist jedoch zu bedenken, daß es noch verfrüht wäre, an sie schon jetzt weitgehende Schlüsse zu knüpfen, das muß vielmehr der Zukunft, die entweder Bestätigungen oder Aufklärung bringen wird, vorbehalten bleiben. So haben, ausgehend von interessanten Untersuchungen WARBURGS über die Leitfähigkeit des Glases, LE BLANC und KERSCHBAUM[3]) bestimmte Gläser auf ihr Verhalten zum Ohmschen Gesetze geprüft. Schickt man durch das System Na-Amalgam-(1 Proz.)-Natronglas-Quecksilber einen Strom, so stellt sich während der Elektrolyse des Glases bei konstanter Spannung eine nahezu konstante Stromstärke ein und das Ohmsche Gesetz gilt. Benutzt man dagegen auch als Anode reines Quecksilber, so sinkt die anfangs beträchtliche Stromstärke rasch ab, um dann langsam einem Endwert zuzustreben. Die Anodenseite des Glases, der Natrium entführt wird, überzieht sich mit einer schlecht leitenden Schicht, und bei Anwendung recht dünner Plättchen gelingt es, das ganze Glas in die schlecht leitende Substanz zu verwandeln, die dann der Strom ohne Massentransport passiert. Hierbei nun zeigt sich das Ohmsche Gesetz nicht mehr als gültig, die Stromstärke ändert sich vielmehr mit dem Quadrate der Spannung, statt des linearen gilt also ein parabolisches Gesetz.

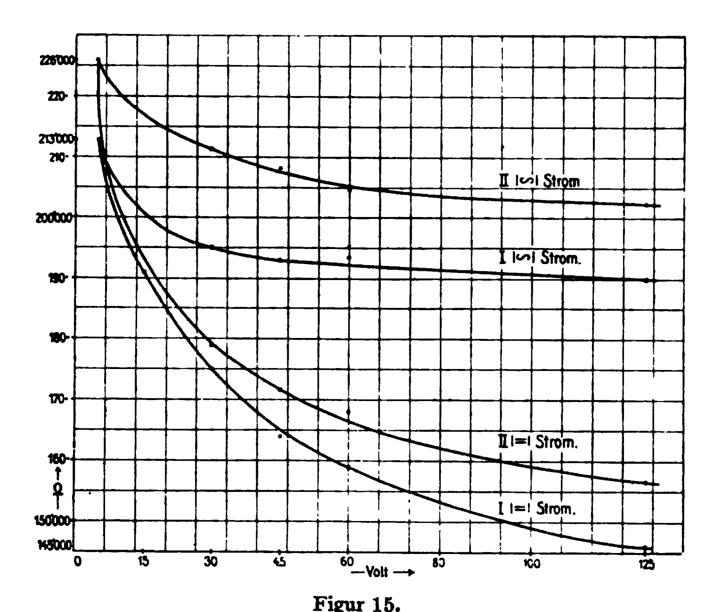
Auch für Selen stellen sich merkwürdige Abweichungen vom Ohmschen

---

[1]) F. KOHLRAUSCH u. NIPPOLDT, Pogg. Ann. **138**. 280 u. 370. 1869.
[2]) F. KOHLRAUSCH u. A. HEYDWEILLER, Wied Ann. **53**. 209. 1894.
[3]) LE BLANC u. KERSCHBAUM, Ztschr. f. phys. Ch. **72**. 468. 1910.



Gesetze heraus. Schon ADAMS[1]) hatte eine Abnahme des Widerstandes des Selens mit wachsender elektromotorischer Kraft gefunden; und ganz neuerdings ist das durch LUTERBACHER[2]) bestätigt worden; er bezeichnet die Erscheinung als Spannungseffekt. Er ist bei Anwendung von Gleichstrom größer als bei Wechselstrom; und er ist im allgemeinen nicht proportional mit der elektromotorischen Kraft, er nimmt vielmehr langsamer zu. Nach einer gewissen „Erholungszeit" nimmt der Widerstand meist wieder genau den ursprünglichen Wert an. Dabei sind alle Fehlerquellen, namentlich etwaige, beim Selen bekanntlich sehr kräftige Lichtwirkungen, sowie die joulesche Wärme, sorgfältig beseitigt; und es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, worauf das Phänomen zurückzuführen sei. In Figur 15 ist die Erscheinung für ein Selenpräparat graphisch



Figur 15.

dargestellt, das zweimal nacheinander und jedesmal sowohl mit Gleichstrom wie mit Wechselstrom geprüft wurde.

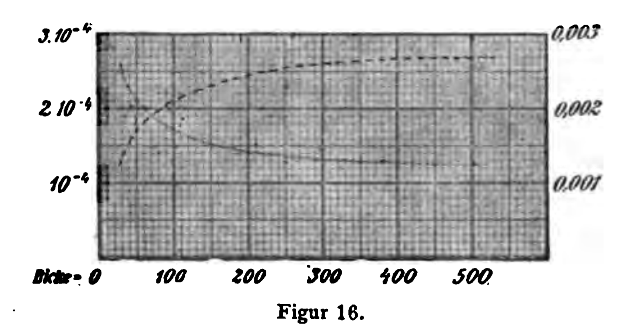
Dagegen erwies sich bei Versuchen von HILDA VON MARTIN[3]) mit Substanzen, die in der Mitte zwischen metallisch und elektrolytisch leitenden stehen, so bei Columbit (niobsaurem Eisenoxydul) und bei Antimonglanz das Ohmsche Gesetz innerhalb der Fehlergrenzen als erfüllt.

Schon früher waren vielfach Besonderheiten im Verhalten einzelner Substanzen aufgedeckt worden. So fand HERWIG[4]) den Widerstand von Eisendrähten abhängig von Stärke, Dauer und Richtung des Stromes, ein Ergebnis, das man offenbar mit dem magnetischen Verhalten des Eisens in Verbindung zu bringen haben wird. Dasselbe fand BRAUN[5]) für Schwefelmetalle, Selen und Psilomelan; DUFET[6]) konnte das nicht bestätigen, auch H. MEYER äußerte seine Bedenken; SIEMENS[7]) aber konnte speziell für Selen zeigen, daß der Strom leichter von einer

[1]) W. G. ADAMS, Proc. R. Soc. **33**. 535. 1875.
[2]) LUTERBACHER, Ann. d. Phys. **33**. 1392. 1910.
[3]) H. v. MARTIN, Phys. Ztschr. 1911, Heft 2.
[4]) H. HERWIG, Pogg. Ann. **153**. 115. 1874; **159**. 61. 1876.
[5]) F. BRAUN, Pogg. Ann. **153**. 556. 1874; Wied. Ann. **1**. 95. 1877; **4**. 476. 1878.
[6]) DUFET, C. R. **81**. 628. 1875.
[7]) W. SIEMENS, Pogg. Ann. **157**. 309. 1876; Ges. Abhandl., p. 365.

kleinen zu einer großen Fläche fließt als umgekehrt; BELLATI und LUSSANA[1]) endlich dehnten dieses Verhalten auch auf andere Stoffe, z. B. Eisenkies, aus. Es leuchtet ein, daß man es hier mit besonderen Nebenerscheinungen zu tun hat, die das Ohmsche Gesetz zwar zu verdecken, aber nicht zu erschüttern imstande sind.

Eine Einschränkung könnte der Bereich des Ohmschen Gesetzes ferner erfahren für Leiter von sehr kleinem Querschnitt oder für Leiter, bei denen die eine Dimension des Querschnitts sehr klein ist, also bei dünnen, durch Kathodenzerstäubung oder auf chemischem Wege erhaltenen Metallschichten. In der Tat beginnt bei einigen hierauf untersuchten Stoffen der spezifische Widerstand von etwa 50 — 100 $\mu\mu$ ab zu wachsen und erreicht für 10 $\mu\mu$ relativ sehr hohe Werte. Derartiges hat PATTERSON[2]) für Platin und



Figur 16.

Silber, BAEDEKER[3]) für Cu-S-Schichten nachgewiesen, und die von letzterem gezeichnete, in Figur 16 wiedergegebene ausgezogene Kurve, die bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes eine horizontale Gerade sein müßte, veranschaulicht die Anomalie; dabei ist der naheliegende Gedanke, es könnten Diskontinuitäten in der Struktur schuld sein, abzuweisen, da die Temperaturkurve, in der Figur gestrichelt, dagegen spricht.

Schließlich erhebt sich die wichtige Frage nach der Gültigkeitsgrenze unseres Gesetzes für den Fall, daß die Stromwechsel immer rascher aufeinander folgen. Über ältere Versuche von HERWIG kann hinweggegangen werden, da es sich bei diesen, wie der Autor schon selbst erkannte, um ein aus Leitung und Entladung zusammengesetztes Phänomen handelt, bei dessen richtiger Interpretation ein Konflikt mit dem Ohmschen Gesetze nicht in Frage kommt. Eine Abweichung von diesem meinte alsdann OBERBECK[4]) nachweisen zu können; er fand, daß der Widerstand von $CuSO_4$- und H_2SO_4-Lösungen bei Anwendung sehr rascher Schwingungen (oder damals so genannter) bis auf den fünften Teil hinunterging. Indessen hat COHN[5]) gezeigt, daß dies das Ergebnis einer auf die Versuche nicht anwendbaren Berechnungsweise war, während eine Neuberechnung mangels Kenntnis einer gewissen Konstante ausgeschlossen ist. COHN hat daraufhin selbst Versuche in gleicher Richtung ausgeführt, jedoch auch bei Anwendung von bis zu 25000 Stromwechseln in der Sekunde keine Änderung des Widerstandes einer der obigen Lösungen um ein Prozent erhalten. Auch FITZGERALD und TROUTON[6]) fanden mit Hilfe von Stimmgabelunterbrechung das

---

1) BELLATI und LUSSANA, Atti R. Ist. Veneto (6) **6**. 189. 1887.
2) PATTERSON, Phil. Mag. (6) **3**. 643; **4**. 652. 1902.
3) K. BÄDEKER, Ann. d. Phys. **29**. 566. 1909; Hab.-Schrift Leipzig 1906; Die elektr. Erscheinungen in Metallen, Braunschweig 1910.
4) A. OBERBECK, Wied. Ann. **6**. 210. 1879.
5) E. COHN, Wied. Ann. **21**. 667. 1884; **38**. 217. 1889; Das elektromagn. Feld, Leipzig 1900.
6) FITZGERALD u. TROUTON, Rep. Brit. Ass. 1886—1888.



Gesetz in Elektrolyten so genau bestätigt, daß in der Gleichung $e = iw(1 - ci^2)$ der Koeffizient c jedenfalls kleiner als drei Millionstel ist; man vergleiche hierzu die oben besprochenen Versuche der englischen Kommission.

Daß trotzdem eine gewisse Grenze für die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, in Abhängigkeit von der Frequenz, existieren muß, ergibt sich aus der allgemeinen Theorie; und das gibt uns Anlaß zu einer nochmaligen theoretischen Schlußbetrachtung, bei der wir uns am besten an Darstellungen von STARK und von MARX[1]) anschließen.

Wenn der elektrische Strom wirklich ein Strom ist — wie es die moderne Ionen- und Elektronentheorie will —, so müssen die mechanischen Grundbegriffe gelten: eine dauernd wirkende Kraft muß eine beschleunigte Bewegung erzeugen; da sie das in unserem Falle nicht tut, die Bewegung vielmehr stationär ist, muß man entweder (s. o. S. 32) annehmen, daß die ganze Beschleunigung durch Reibung wieder vernichtet wird; oder man muß annehmen, daß das strömende Substrat überhaupt keine Trägheit besitzt; jenes wird man auf die metallische, dieses auf die elektrolytische Leitung und auf den Stromdurchgang durch Gase anzuwenden haben. Für Metalle kann man hiernach das Ohmsche Gesetz geradezu mit dem POISEUILLEschen in Parallele setzen.

MARX hat nun den sehr annehmbaren Vorschlag gemacht, zwischen zwei verschiedenen möglichen Klassen von Abweichungen vom Ohmschen Gesetze zu unterscheiden: nur solche Abweichungen, die durch das Auftreten von Beschleunigungen verursacht sind, sollen „wahre Abweichungen", alle übrigen aber „scheinbare Abweichungen" heißen. In diese Sprache gekleidet ist nun für Metalle das Ergebnis aller bisherigen Untersuchungen, namentlich der sehr sorgfältigen von HERTZ, daß nur eine obere, nicht aber eine untere Grenze für die wahre Abweichung festgestellt ist, und daß die obere Grenze selbst schon außerordentlich tief liegt, nämlich unterhalb eines Wertes 0,00002 $\mathrm{mg\ mm^2/sec^2}$ für die kinetische Energie der Strömung. Bei Elektrolylen ist zwar Trägheit vorhanden, aber die Reibung der Ionen ist so außerordentlich groß, daß die beschleunigende Wirkung der Kraft schon nach unmerklicher Zeit abklingt; die Folge ist die, daß selbst noch bei einer Frequenz von der Größenordnung der Hertzschen Schwingungen das Ohmsche Gesetz erfüllt ist und erst hinfällig wird, wenn man sich der Größenordnung der Lichtschwingungen nähert, womit man den Boden elektrischer Methodik verläßt; man darf also sagen: bei Elektrolyten liegt das Eintreten wahrer Abweichungen außerhalb der experimentellen Grenzen. Ganz anders in den Gasen, wo die Reibung eine viel geringere Rolle spielt, und wo die Trägheit ihre rein mechanische Bedeutung zum Teil, wie bei den Kathodenstrahlen, ganz verliert. Die Reibung läßt sich aber hier durch Erniedrigung der Temperatur und durch Verringerung des Druckes noch fast unbegrenzt herabsetzen. Die Folge ist die, daß man hier die Grenze zwischen scheinbarer und wahrer Abweichung wirklich aufsuchen und schließlich sogar in Gebiete dringen kann, wo der Boden des Ohmschen Gesetzes völlig verlassen ist, wo sich die Kraft vielmehr wieder ganz normal im Sinne mechanischer Beschleunigung offenbart. Das weitere über diese Betrachtungen gehört nicht mehr hierher.

13. Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf stationäre elektrische Ströme in Leitern, die von absolut isolierendem Medium umgeben sind. Es ist notwendig, an sie anzuschließen diejenigen Modifikationen, welche eintreten, wenn eine der beiden genannten Bedingungen, der stationäre Charakter einerseits und die Abgeschlossenheit des Leiters nicht mehr erfüllt ist. Freilich, wenn sie

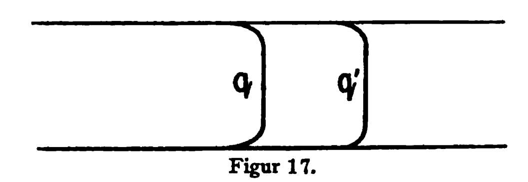
[1]) J. STARK, Bemerkungen ü. d. Ohmsche Gesetz, Ann. d. Phys. **5.** 793. 1901; **7.** 932. 1902. — E. MARX, Über wahre u. scheinbare Abweichung v. Ohmschen Gesetz (Samml. elektr. Vortr. Bd. IV) Stuttgart 1903; Vgl. auch Ann. d. Phys. **2.** 783. 1900.

überhaupt nicht mehr erfüllt sind, dann nehmen die Erscheinungen einen derartig neuen Charakter an, daß sie für sich behandelt werden müssen und nicht mehr in den Rahmen dieses Abschnittes gehören; man vergleiche in dieser Hinsicht namentlich die Abschnitte über induzierte Ströme und über Felderscheinungen. Sind indessen die gedachten Bedingungen annähernd erfüllt, oder ist doch mindestens, bei größeren Abweichungen, der neue Fall stetig aus dem alten abzuleiten, dann gelten ganz ähnliche Grundlagen und Methoden wie im vorstehenden. Diesen Fällen ist das Folgende gewidmet.

Verlust an der Oberfläche.[1]) Zunächst werde als einzige Modifikation die eingeführt, daß das den Leiter umgebende Medium eine gewisse, wenn auch kleine Leitfähigkeit besitze; und zwar sei der Widerstand des Leiters selbst für die Längeneinheit (diese Größe wird hier für die Formeln am bequemsten) gleich r, der Widerstand des Mediums, ebenfalls für die Längeneinheit, gleich r', und ferner werde

$$\frac{r}{r'} = \beta^2 \tag{35}$$

gesetzt. Was man sich unter r' vorzustellen habe, ist freilich zunächst noch nicht klar; es ist daher folgende Betrachtung voranzuschicken. Der Umstand, daß die Umgebung des Drahtes ein gewisses Leitvermögen besitzt, wird zur Folge haben, daß ein Teil der Strömung aus dem Mantel des Drahtes in das Medium hinaustritt; die Niveauflächen werden zwar immer noch im größten Teile ihrer Ausdehnung Ebenen sein, die auf der Drahtachse senkrecht stehen; am Rande aber werden sie in der durch Figur 17 angedeuteten Weise umgebogen erscheinen, derart, daß sie sich zuletzt dem Drahtmantel direkt anschmiegen. Die Ausströmung ist proportional erstens dem Potential V, zweitens der Kapazität c der Längeneinheit des Drahtes, drittens dem spezifischen Leitvermögen λ' des Mediums, und zwar ist sie für die Längeneinheit das 4π-fache Produkt dieser Größen: $4\pi c \lambda' V$. Andererseits ist sie aber auch nach dem Ohmschen Gesetze der Quotient des Potentials durch den Widerstand des Mediums von der betrachteten Mantelstelle bis zu einer Stelle, wo das Potential null ist. Vergleicht man beide Ausdrücke, so findet man:



Figur 17.

$$r' = \frac{1}{4\pi c \lambda'} \quad . \tag{36}$$

Dies vorausgeschickt, bilden wir die Gleichung der stationären Strömung, indem wir die durch den Querschnitt q eintretende Menge derjenigen gleichsetzen, welche teils durch den nächsten Querschnitt, q', teils durch das Mantelstück aus dem betrachteten Drahtvolumen austritt; sie nimmt die einfache Form

$$\frac{d^2 V}{d x^2} = \beta^2 V \tag{37}$$

an, unterscheidet sich also von der KIRCHHOFFschen dadurch, daß das Glied rechterseits nicht null ist. Aber dieser Unterschied ist, wie man aus der Theorie der Differentialgleichungen weiß, insofern wesentlich, als nunmehr die Lösung

[1]) E. MASCART, Handb. d. stat. Elektrizität, deutsche Ausg., Wien 1886, Bd. 2, p. 529 u. 566.

nicht mehr algebraischen, sondern exponentiellen Charakters wird. Die zwei Konstanten, die sie enthält, bestimmen sich durch die Potentialwerte V_1 und V_2, die vorgeschriebenerweise an zwei Punkten 1 und 2 des Drahtes, die im Abstande l voneinander liegen, herrschen sollen. Damit wird das Potential in einem Punkte, der von 1 den Abstand x, von 2 den Abstand $l-x$ hat:

$$V = V_1 \frac{e^{\beta(l-x)} - e^{-\beta(l-x)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} + V_2 \cdot \frac{e^{\beta x} - e^{-\beta x}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} \tag{38a}$$

Ist der Punkt 2 mit der Erde verbunden, so ist $V_2 = 0$, und folglich:

$$V = V_1 \frac{e^{\beta(l-x)} - e^{-\beta(l-x)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} \tag{38b}$$

Ist der Draht unendlich lang, so wird noch einfacher

$$V = V_1 e^{-\beta x} \quad . \tag{38c}$$

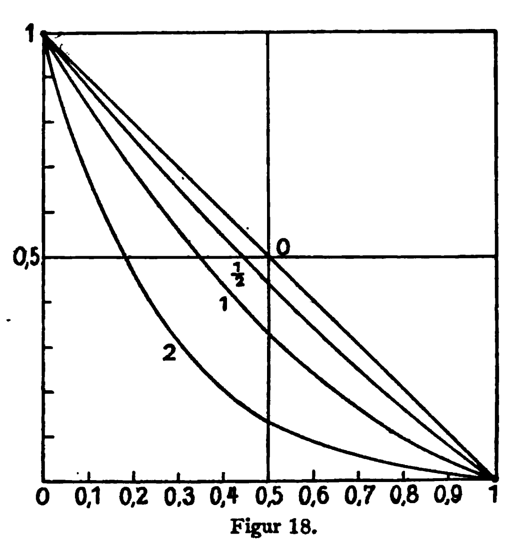
Bei einem endlichen Drahte wird im mittelsten Punkte das Potential, wenn es am Anfange V_1, am Ende null ist:

$$V_{l/2} = \frac{V_1}{e^{\beta l/2} + e^{-\beta l/2}} \tag{38d}$$

also, da die Summe zweier reziproken Zahlen immer größer als 2 ist, nicht, wie es ohne Ausströmung sein würde, die Hälfte des Anfangswertes, sondern kleiner, und zwar desto kleiner, je größer β ist; für Werte von β, für die $\beta l/2$ gleich 0,5 bzw. 1 bzw. 2 ist, erhält man ungefähr die in Figur 18 dargestellten Kurven für den Potentialabfall. Man erkennt die vollkommene Analogie des Problems mit dem der Wärmeleitung in stabförmigen Körpern. Kehrt man die letzte Gleichung um, so erhält man:

$$e^{\beta l/2} = \frac{V_1}{2 V_{l/2}} + \sqrt{\frac{V_1^2}{4(V_{l/2})^2} - 1} \quad , \tag{38e}$$

also eine Formel zur Bestimmung der Größe β. GAUGAIN[1]) hat hierüber interessante Versuche ausgeführt. Er benutzte unter andern zwei Seidenschnüre von 4 bzw. 8 Metern Länge und er wartete so lange (zuweilen über eine halbe Stunde), bis der stationäre Zustand erreicht war; alsdann war bei $V_1 = 52$ der Wert in der Mitte, statt nach OHM 26 zu sein, bei der kürzeren Schnur nur 18,7 und bei der längeren sogar nur 9,0; die Ausströmung in die Luft, die die Schnüre umgab, war also sehr beträchtlich (natürlich wird das von den Verhältnissen, besonders von der Feuchtigkeit der Luft abhängen). Nun ergibt die Beobachtung an der



Figur 18.

[1]) A. GAUGAIN, Ann. chim. phys. (3) 63. 201. 1861; C. R. 51. 932. 1860.

ersten Schnur für sie als Längeneinheit $e^{\beta/2} = 2{,}355$; und hieraus berechnet sich rückwärts für die zweite Schnur $V_{1/2} = 9{,}1$; die Übereinstimmung ist also sehr befriedigend.

Im Zusammenhange mit dem veränderten Potentialabfall ist hier auch das Verhalten der Stromstärke ganz anders; sie ist hier nicht mehr längs des ganzen Leiters eine konstante Größe, sie ist vielmehr ebenso wie V eine Funktion von x, und zwar allgemein:

$$i = \frac{1}{\sqrt{rr'}} \frac{V_1\left(e^{\beta(l-x)} + e^{-\beta(l-x)}\right) - V_2\left(e^{\beta x} + e^{-\beta x}\right)}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} \tag{38f}$$

wenn der Punkt 2 an Erde liegt:

$$i = \frac{V_1}{\sqrt{rr'}} \frac{e^{\beta(l-x)} + e^{-\beta(l-x)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} \tag{38g}$$

und für unendlich langen Draht:

$$i = \frac{V_1}{\sqrt{rr'}} e^{-\beta x} = i_1 \cdot e^{-\beta x} \tag{38h}$$

Daraus folgt dann schließlich, daß hier auch der Widerstand im OHMschen Sinne keine Konstante ist; vielmehr wird:

$$w = \sqrt{rr'} \frac{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}{e^{\beta(l-x)} + e^{-\beta(l-x)}} \tag{38i}$$

und speziell für den unendlichen, einerseits geerdeten Draht:

$$w = \sqrt{rr'}\, e^{\beta x} \tag{38k}$$

Die vorstehenden Formeln finden in Theorie und Praxis, namentlich bei Telegraphenleitungen, Kraftübertragungen und Lichtleitungen vielfache Anwendung, worüber man in den technischen Werken Ausführliches findet. Als ein von MASCART und JOUBERT[1]) behandeltes Beispiel möge das Folgende hier Erwähnung finden, obgleich es strenggenommen an eine spätere Stelle dieses Artikels gehört. Es handelt sich um den Einfluß der Telegraphenstangen auf die Strömung im Drahte. Die Widerstände der einzelnen Drahtstücke seien w_1, w_2, usw., die Widerstände von der ersten Stange bzw. von der zweiten Stange usw. bis zur Erde seien W_1, W_2 usw.; endlich r_1, r_2 usw. die Widerstände der Stangen (oder sonstigen Ableitungen). Dann wird:

$$\frac{1}{W_1} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{w_1 + W_2} \text{ usw.} \tag{39a}$$

und schließlich:

$$\frac{1}{W_1} = \frac{1}{r_1} + \cfrac{1}{w_2 + \cfrac{1}{r_1 + \cdots}} + \cfrac{1}{\cfrac{1}{r_n} + \cfrac{1}{w_n + W_{n+1}}} \tag{39b}$$

[1]) MASCART u. JOUBERT, Lehrb. d. Elektr. u. d. Magn., Berlin 1886, Bd. 2, p. 529 u. 566.

Geht man jetzt auf den Fall zurück, wo die Ableitung nicht an einzelnen Stellen, sondern überall erfolgt, so erhält man aus dem Kettenbruch eine Differentialgleichung und als deren Integral, wenn die Konstante durch den Widerstand W' im äußeren Medium vom Ende des Drahtes ab bestimmt wird:

$$\frac{W - \sqrt{r r'}}{W + \sqrt{r r'}} = \frac{W_1 - \sqrt{r r'}}{W_1 + \sqrt{r r'}} e^{2\beta(l-x)} \quad . \tag{89c}$$

Ansteigen des Stromes.[1]) Die zweite ergänzende Betrachtung, die uns obliegt, betrifft den Umstand, daß der stationäre Zustand, der den eigentlichen Gegenstand unserer Untersuchung betrifft, zwar in den meisten Fällen außerordentlich schnell eintritt, daß aber hierzu doch eine zweifellos endliche Zeit erforderlich ist, und daß diese Zeit unter gewissen, für die Theorie besonders interessanten und in der Praxis durchaus nicht seltenen Fällen nicht nur merklich, sondern sogar relativ groß werden kann. Es ist daher von großer Wichtigkeit, die Art, wie der stationäre Zustand sich herausbildet, insbesondere also das Ansteigen des Stromes, exakt zu untersuchen; es sei vorweg bemerkt, daß auch hier eine sehr weitgehende Analogie mit den Verhältnissen bei der Wärmeleitung stattfindet.

Knüpft man wieder an die Figur 17 an, so hat man zu erwägen, daß, da der stationäre Zustand noch nicht besteht, die algebraische Summe der ein- und austretenden Ladungen nicht null zu sein braucht, und daß der somit eintretende Ladungszuwachs auch eine Potentialänderung im Gefolge hat; es tritt also ein Glied mit $\partial V / \partial t$ auf; und wenn man zur Abkürzung

$$c r = \alpha^2 \tag{40}$$

setzt, wo die neue Konstante α mit der alten β in naher Beziehung steht, so erhält man unter Beibehaltung der seitlichen Ausströmung die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \alpha^2 \frac{\partial V}{\partial t} + \beta^2 V \quad , \tag{41}$$

die sich ohne Ausströmung auf die einfachere

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \alpha^2 \frac{\partial V}{\partial t} \tag{41a}$$

reduziert. Wie man sieht, ist V jetzt eine Funktion von x und t, muß aber offenbar so bestimmt werden, daß es mit der Zeit (und zwar meist rehr rasch) in eine ausschließliche Funktion von x übergeht. Die betreffende Zeit nennt man die Ladungszeit, den während ihrer bestehenden besonderen Vorgang den Ladungsstrom.

Die Lösung unserer Gleichung für einen Draht von der Länge l, der sich anfangs in neutralem Zustande befindet, von dem das eine Ende geerdet ist, das andere aber plötzlich auf das Potential V_0 gebracht wird, findet man durch Zerlegung von V in eine Funktion bloß von x und eine solche bloß von t, wodurch man zwei gewöhnliche Differentialgleichungen erhält. Das schließliche Ergebnis lautet:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{e^{\beta(l-x)} - e^{-\beta(l-x)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} - 2\pi e^{-\frac{t}{cr'}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n^2\pi^2 + \beta^2 l^2} e^{-\frac{n^2\pi^2}{\alpha^2 l^2} t} \sin \frac{n\pi}{l} x \tag{42}$$

[1]) Mascart u. Joubert, a. a. O. I. 203.

oder mit Vernachlässigung der Ausströmung einfacher:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{l-x}{l} - 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi} e^{-\frac{n^2\pi^2}{a^2 l^2}t} \sin\frac{n\pi}{l}x \tag{42a}$$

Diese Gleichung, die freilich nur für große Widerstände gültig ist, zeigt, daß die Zeit, die erforderlich ist, damit das Potential in einem bestimmten Punkte des Drahtes einen bestimmten Bruchteil seines Wertes an der Eintrittsstelle erreiche, d. h. die „Fortpflanzungsdauer" proportional ist mit der Kapazität, dem Widerstande der Längeneinheit und mit dem Quadrate der Strecke bis zu jenem Punkte. Was die erste dieser drei Beziehungen betrifft, so geht also der Ladungsstrom desto langsamer, je mehr der Leiter seiner Natur nach und nach der Natur des Mediums, in dem er eingebettet ist, mit Kapazität beschwert ist; am schnellsten wird er also in freien, dünnen Leitern gehen, langsamer in dicken, wesentlich langsamer aber in armierten Drähten, wie sie bei unterirdischen oder unterseeischen Kabeln Anwendung finden müssen; die dielektrische Hülle, das Erdreich und das Wasser des Meeres tragen das ihrige zur Verzögerung bei. Die zweite Beziehung, die in gewisser Hinsicht der ersten entgegenwirkt, macht die Fortpflanzung für gut leitendes Material am schnellsten, zwischen Kupfer und Eisen wird in dieser Hinsicht schon ein recht merklicher Unterschied bestehen. Am interessantesten aber ist die dritte Beziehung. Während nämlich Schall und Licht eine bestimmte Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, die man unter bestimmten Verhältnissen ein für allemal durch eine Zahl charakterisieren kann, gibt es hier eine solche nicht, weil gleiche Strecken nicht in gleichen Zeiten zurückgelegt werden; teilt man den Draht in eine bestimmte Anzahl gleicher Teile, so wird vielmehr die erste Teilstrecke am schnellsten, die zweite schon langsamer durchlaufen, und so geht das in immer steigendem Maße fort; dasselbe findet unter entsprechenden Umständen auch beim Wärmestrom statt. Wenn man trotzdem den Versuch macht, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit zahlenmäßig auszudrücken, so erhält man einen desto kleineren Wert, je länger man die zu seiner Ermittelung dienende Leitungsbahn wählt. Hierdurch erklärt es sich, daß die bezüglichen Versuche, von denen gleich die Rede sein wird, lauter ganz verschiedene Ergebnisse lieferten, wofür man damals, ehe man die Theorie kannte, gar kein Verständnis hatte.

Die Beziehung zwischen Zeit und Strecke setzt uns nun, obgleich sie nicht linearer Natur ist, trotzdem in den Stand, das Potential als eine Funktion einer einzigen, aus x und t zusammengesetzten Variabeln aufzufassen, vorausgesetzt, daß die Leitung genügend lang ist. Am einfachsten gestaltet sich das, wenn man die seitliche Strömung vernachlässigt; führt man nämlich mittelst der Gleichung

$$z^2 = \frac{\alpha^2 x^2}{4t} \tag{43}$$

die neue Variable z ein, so erhält man die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{d^2V}{dz^2} + 2z\frac{dV}{dz} = 0 \tag{44}$$

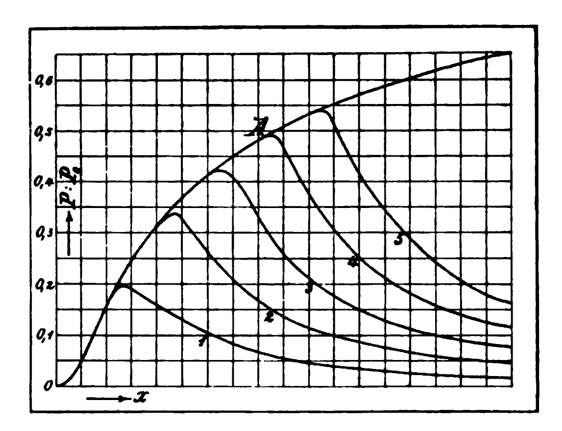
und als ihr Integral, wenn man für $z = 0$ (d. h. für $x = 0$ oder für $t = \infty$) $V = V_0$, dagegen für $z = \infty$ (d. h. für $x = \infty$ oder für $t = 0$) $V = 0$ setzt, wodurch die beiden Konstanten bestimmt sind:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{\int_0^z e^{-z^2}dz}{\int_0^\infty e^{-z^2}dz} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-z^2}dz \quad . \tag{45}$$

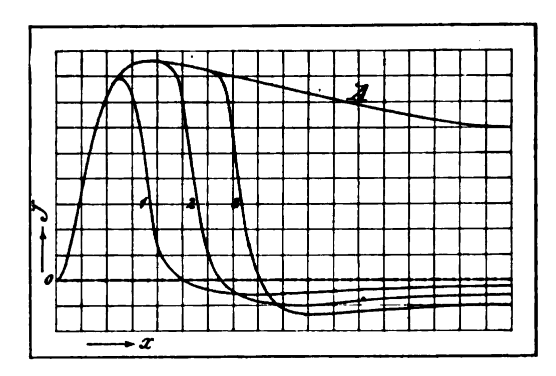
Das Potential wird also durch ein KRAMPsches Integral dargestellt und läßt sich somit aus den für dieses zusammengestellten Tabellen berechnen. Graphisch tut man besser, y als Variable zu nehmen, indem man es gemäß der Beziehung

$$y = z^2 t = \frac{\alpha^2 x^2}{4} \tag{46}$$

als einzige Variable ansieht; man erhält dann für das Verhältnis $V : V_0$ die Kurve A in Figur 19; ihre Ordinate bleibt zunächst merklich null und steigt erst von dem Momente wahrnehmbar an, wo $t = y/4$ geworden ist; schließlich nähert sie sich asymptotisch dem Werte 1. Die anderen Kurven der Figur, mit 1 bis 5 bezeichnet, beziehen sich auf den Fall der sogenannten Stromstöße, wie sie in der Telegraphie und sonst vielfach Anwendung finden, d. h. auf den Fall, daß an der Eintrittsstelle das Potential nicht, wie bisher angenommen war, dauernd aufrecht erhalten, sondern nur während ganz kurzer Zeiten wirksam ist; und zwar sollen diese Zeiten den Werten y, $2y$ usw. entsprechen. Wie schon der bloße Anblick der Kurven lehrt, kann man derartige Stromstöße in ihrem Verlauf durch den Draht als elektrische Wellen auffassen, und zwar als Wellen von der Art, wie man sie in der Hydrodynamik nach RUSSEL als Einzelwellen bezeichnet; ihr Verlauf im Drahte ist allerdings von recht komplizierter Natur. Man erhält die Potentialwerte, indem man sich für $t = 0$ das Potential V_0, bald darauf aber das Potential $- V_0$ hergestellt denkt und beide Fälle superponiert: entsprechend sind auch die Kurven konstruiert. Gibt man nicht einen einzigen, sondern mehrere Stromstöße in gesetzmäßiger Folge, so geht die Einzelwelle in einen Wellenzug über, und es erheben sich dabei verschiedene Aufgaben, auf die jedoch hier nicht eingegangen werden kann.



Figur 19.



Figur 20.

Der Figur 19 kann man eine andere zur Seite stellen, die in analoger Weise die Stromstärke darstellt; man betrachte die Kurve A in Figur 20, die für Dauerstrom gilt und nach erreichtem Maximum langsamen Abfall zeigt, sowie die für Stromstöße von verschiedener Dauer gültigen Kurven 1, 2, 3, die nach erreichtem Maximum rasch abfallen, sich unter die Nullachse senken und sich dann, indem sie sich gegenseitig schneiden, der Nullachse anschmiegen. Die Stärke des Dauerstroms ist durch die Formel

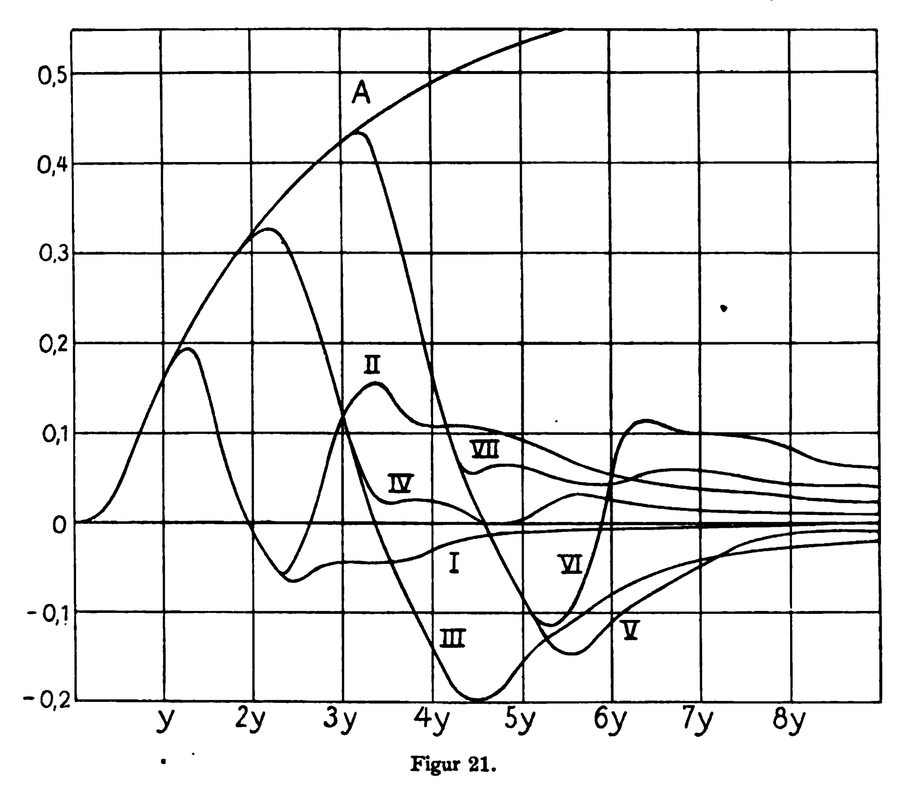
$$i = \frac{V_0 \alpha}{r \sqrt{\pi t}} \sqrt{\frac{y}{t}} e^{-y/t} \tag{47}$$

bestimmt, der Moment des Maximums für Dauerstrom bzw. für sehr kurzen Stromstoß durch die Formeln:

$$T = \frac{cr}{2} x^2 \qquad T_1 = \frac{cr}{6} x^2 = \frac{1}{3} T \quad , \tag{48}$$

die letztere ist also ein Drittel der ersteren, ihr Ort entspricht dem Inflexionspunkte der A-Kurve.

Schließlich ist noch der Fall von großem Interesse, daß der Anfangspunkt des Drahtes abwechselnd mit Stromquellen von den Potentialen V_0 und $-V_0$



Figur 21.

in Verbindung gebracht wird, sei es während gleicher oder während ungleicher Zeiten. Die Kurven der Figur 21 entsprechen folgenden Fällen (Kontaktzeiten):

I	II	III	IV	V	VI	VII
$+y$ $-y$	$+y$ $-y$ $+y$	$+2y$ $-2y$	$+2y$ $-y$	$+3y$ $-2y$	$+3y$ $-y$	$+3y$ $-2y$ $+y$

Wie man sieht, kann man durch richtige Wahl der Dauer dieser Wechselkontakte eine viel kürzere Welle erhalten als bei einfacher Erregung; für gewisse Fälle praktischer Anwendung ist das von leicht ersichtlicher Bedeutung.

Findet eine $(2n + 1)$-malige Erregung durch entgegengesetzt gleiche Stöße von der Einzeldauer τ statt, so wird das resultierende Potential:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\tau}{\sqrt{\pi}} \frac{z}{t} e^{-z^2} \left[1 = \frac{n\tau}{t} \left(z^2 - \frac{3}{2}\right)\right] \tag{49}$$

und speziell für unendlich kurze Stoßdauer:

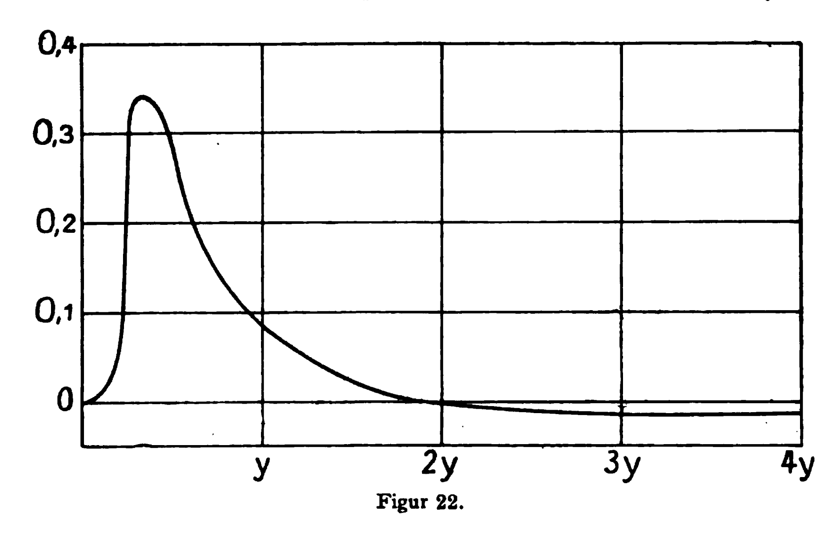
$$V = V_0 \frac{\tau}{\sqrt{\pi}} \frac{z}{t} e^{-z^2} \quad ; \tag{49a}$$

ferner die Stromstärke:

$$i = \frac{V_0}{r} \frac{\tau}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\sqrt{t^3}} (2 z^2 - 1) e^{-z^2} \quad ; \tag{49b}$$

diese letztere ist, bis auf einen Proportionalitätsfaktor, in Figur 22 wiedergegeben.

Bisher wurde der Draht als unendlich lang angesehen; ist er von endlicher Länge, so wird die Rechnung komplizierter; sie läßt sich aber auch jetzt noch



Figur 22.

in Analogie mit dem FOURIERschen Problem der Wärmeleitung erledigen und führt schließlich zu Formeln und graphischen Darstellungen, die von den obigen nur graduell verschieden sind, so daß ihre Wiedergabe unterbleiben möge.

Bei der ganzen Theorie, die in der Hauptsache von Lord KELVIN[1]) entwickelt worden ist, ist die Annahme gemacht, die Induktion (von der erst an einer späteren Stelle dieses Werkes die Rede sein wird) übe keinen merklichen Einfluß auf die Vorgänge aus; eine Annahme, die allerdings erst noch als berechtigt zu erweisen war. Das hat KIRCHHOFF[2]) getan in seiner allgemeinen Theorie der Bewegung der Elektrizität in Drähten; hier wird die Induktion berücksichtigt, und es zeigt sich, daß die Annahme von Lord KELVIN gerechtfertigt ist, sobald nur der Widerstand oder die Kapazität irgend größere Werte annehmen, wie das schon bei längeren Luftleitungen, um so mehr aber bei Kabelleitungen der Fall ist.

Im übrigen kann auf die allgemeine Theorie der Kabelströme nur kurz hingewiesen werden, und es geschieht das vielleicht am besten an der Hand der neuesten Arbeit auf diesem Gebiete, die von K. WAGNER herrührt. O. HEAVISIDE[3])

---

[1]) Lord KELVIN (W. THOMSON), Phil. Mag. (4) **11.** 146. 1856; Math. and phys. Papers **1.** 39; **2.** 41. u. 61. 131.

[2]) G. KIRCHHOFF Pogg. Ann. **100.** 193 u. 351; **102.** 529. 1857; Ges. Abh., p. 131 u. 154. — Vgl. auch die spätere Abh. über die Bewegung d. Elektr. in Kabeln, Berliner Monatsber. 1877, 598; Ges. Abh., 182.

[3]) O. HEAVISIDE, Electromagnetic Theory, Bd. II, 1899.



hatte in seiner Theorie alle vier Konstanten berücksichtigt, nämlich den Widerstand R, die Kapazität C, die Selbstinduktion L und die Ableitung A, d. h. den durch das Isoliermaterial fließenden Leitungsstrom; die Formeln wurden aber zu kompliziert und waren praktisch nicht anwendbar. POINCARÉ[1]) setzte deshalb A gleich null und zeigte, daß die Thomsonsche Theorie die Vorgänge wenigstens in den vom Anfangspunkte entfernten Punkten richtig wiedergibt. Die allgemeine Lösung lieferte erst WAGNER.[2]) Es muß genügen, die Hauptergebnisse anzuführen, die zum Teil natürlich schon in früherem enthalten sind. 1. Durch passende Wahl der Einheiten für Länge, Zeit, Strom und Spannung kann man alle denkbaren Leitungen mit beliebigen $RCLA$ auf eine einfach unendliche Zahl zurückführen und außerdem noch erreichen, daß sich Spannung und Strom von einer einzigen Stammfunktion ψ ableiten, die der Telegraphengleichung des ableitungsfreien Kabels genügt. — 2. Die einzige nun noch bleibende Konstante

$$\gamma = \frac{2LA}{RC - LA}$$

tritt bei der Berechnung von Spannung und Strom nur als Dämpfungsfaktor $e^{-\gamma t}$ auf. — 3. Eine an einer Stelle wirkende Störung ruft eine Welle von der gewöhnlichen Geschwindigkeit

$$v = 1/\sqrt{CL}$$

hervor. — 4. War die Störung zeitlich scharf begrenzt, so bleibt die steile Vorderfront der Welle dauernd erhalten, die Höhe der Wellenfront nimmt nach dem Exponentialgesetz $e^{-(1+\gamma)t}$ ab; eine scharf begrenzte Rückfront ist dagegen nicht vorhanden, die Welle läuft mehr und mehr auseinander. — 5. Es werden Formeln aufgestellt für den Stromverlauf nach dem Anlegen einer konstanten Spannung, wobei sich die Wirkung der Ableitung A durch ein Zusatzglied äußert, das nach genügend langer Zeit konstant wird und alsdann den stationären Verlauf des Isolationsstromes darstellt.

14. Bei der Untersuchung von KIRCHHOFF tritt nun noch etwas Weiteres deutlich hervor, nämlich der Gegensatz, in dem Leiter hinsichtlich der Fortpflanzung des elektrischen Stromes zueinander stehen, je nachdem Widerstand und Kapazität in ihnen kleine oder große Werte haben. Im ersten Falle erfolgt die Fortpflanzung wie die von Schall und Licht mit einer bestimmten Geschwindigkeit, und zwar ist es, wie heutzutage allgemein bekannt ist, die Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume. Im anderen Falle ist die Erscheinung zusammengesetzt, es überlagern sich hier Fortpflanzungszeit und Ladungszeit, jene ist mit der Strecke, diese mit ihrem Quadrate proportional, und außerdem ist sie verschieden für Dauerstrom und Stromstoß, derart, daß für letzteren im äußersten Falle die Geschwindigkeit, wie wir sahen, dreimal so groß wird.

Diese Forderungen der Theorie werden durch das Experiment desto genauer erfüllt, je besser man gelernt hat, die Versuchsbedingungen einwandfrei zu wählen, und je besser man in der Lage ist, die beiden Glieder des Gesamtphänomens voneinander zu trennen.

Es ist, in Anbetracht der reichen experimentellen Literatur,[3]) hier unmöglich, eine eingehende Darstellung der Versuche zu geben; es muß genügen, die

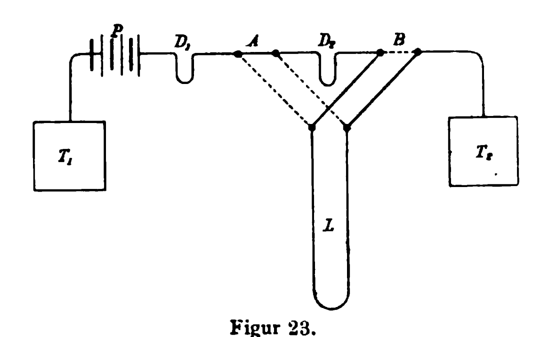
[1]) H. POINCARÉ, Eclairage électrique 1904.

[2]) K. WAGNER, Phys. Ztschr. **10**. 865. 1909. — Gött. Nachr. 1910, p. 425.

[3]) G. B. AIRY, Astron. Soc. Monthl. Not. **14**. 246. 1853 und Memoirs **24**. 1. 1856. — ALBRECHT, Astron. Nachrichten **93**. 257. 1878. — R. BLONDLOT (fort. Wellen), Ann. chim. phys. (7) **7**. 442. 1896; (stehende Wellen), C. R. **113**. 628. 1891; Ann. chim. phys. **10**. 549. — M. FARADAY, Exp. Res. on electr. **3**. 508. 1855; Phil. Mag. (4) **7**. 197. 1854. — FIZEAU u.

meisten nur zu zitieren und nur eine etwas näher zu besprechen. Vorangeschickt sei, daß die Methoden in zwei Klassen zerfallen, je nachdem direkt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit fortschreitender Wellen oder aber der Knotenabstand der aus ihnen durch Reflexion erzeugten stehenden Wellen gemessen und aus diesem und der irgendwie ermittelten Schwingungszahl die Geschwindigkeit berechnet wird. Zur ersteren Klasse gehören die älteren Versuche von WHEATSTONE bis auf HAGENBACH und BLONDLOT; zur letzteren die neueren, von HERTZ und seinen Nachfolgern benutzten. Bei jener Methode wird irgendein sehr empfindlicher Zeitapparat verwendet, z. B. von WHEATSTONE die Verspätung im Überspringen des Funkens an den verschiedenen Drahtstellen, von HAGENBACH der LISSAJOUSsche Komparator, von BLONDLOT wieder der Funke mit Zuhilfenahme der Photographie; die Methodik der stehenden Wellen ist bekannt und wird anderweitig beschrieben.

Die ersten, im Ergebnis freilich wertlosen, im übrigen aber historisch bedeutsamen Versuche sind 1834 von WHEATSTONE angestellt worden. 1850 folgten FIZEAU und GOUNELLE, sowie WALKER, MITCHELL und GOULD. Aus dem Jahre 1860 stammt die Arbeit von GUILLEMIN, der zuerst das Quadratgesetz für oberirdische Telegraphenleitungen als richtig erwies; das gleiche tat GAUGAIN in demselben Jahre für einen schlechten Leiter, nämlich einen Baumwollfaden. Für unterseeische Kabel folgte dann VARLEY mit gleichem Erfolge 1863. Die Arbeit von PLANTAMOUR und HIRSCH im Jahre 1864 scheint im Ergebnis mit einem unbekannten Fehler behaftet zu sein. Dagegen vervollständigte FRÖHLICH 1879 den Nachweis des Quadratgesetzes, indem er es auf unterirdische Kabel ausdehnte. Sonst sind noch zu erwähnen die Messungen von SIEMENS, von LÖWY und STEPHAN, VON AIRY, FARADAY, WHITEHOUSE, ALBRECHT, HAGENBACH und endlich BLONDLOT. Seit der letztgenannten Arbeit aus dem Jahre 1896 scheint das Problem als im wesentlichen erledigt aus der Literatur verschwunden zu sein.



Figur 23.

HAGENBACH arbeitete, wie gesagt, mit dem LISSAJOUS-Komparator, der, wie man weiß, auf der Änderung einer Schwingungskurve infolge von Phasendifferenz beruht und überaus empfindlich ist. Die Anordnung seiner Versuche zeigt schematisch Figur 23: T_1 ist eine Erdplatte, P die Batterie, D_1 die

GOUNELLE, C R. **30.** 487. 1850; Pogg. Ann. **80.** 158. 1850. — O. FRÖLICH, Astron. Nachr. **94.** 183; **95.** 17. 1879. — A. GAUGAIN, Ann. chim. phys. **60.** 326. 1860. — GOULD u. WALKER, Astron. Journ. **1.** 105; Sill. J. (2) **11.** 67 u. 153. 1851. — GUILLEMIN, Ann. chim. phys. (3) **385.** 1860. — GUTTON, C. R. **128.** 1508. 1899. — E. HAGENBACH, Wied. Ann. **29.** 376. 1886; Verh. Natf. Ges. Basel **8.** 165. — H. HERTZ, Unt. ü. d. Ausbreitung der elektr. Kraft (Ges. Werke, Bd. 1), p. 290. In der Originalabhandlung, Wied. Ann. **34.** 551. 1888, steht die Zahl noch mit irrtümlicher Berechnung; auch die endgültige ist, wie man sieht, noch zu klein ausgefallen. — F. LECHER, Wied. Ann. **41.** 850. 1890. — LÖWY u. STEPHAN, Ann. de l'Obs. de Marseille **1.** 1878. — PLANTAMOUR u. HIRSCH, Mém. Soc. de phys. de Genève **17.** 289. 1864. — POUILLET, C. R. **4.** 267. 1837; Pogg. Ann. **42.** 281. Vgl. auch die späteren Versuche von W. BEETZ, Pogg. Ann. **125.** 126. 1865. — SIEMENS u. FRÖLICH, Berl. Mon.-Ber. 1875, p. 774. — A. SOMMERFELD, Wied. Ann. **67.** 233. 1899. Auf diese, im Texte nicht zitierte und sonst nicht hierher gehörige Abhandlung sei hier hingewiesen, weil in ihr aus der allgemeinen Theorie der Fortpflanzung elektrischer Wellen gezeigt wird, wie wenig oder wie stark in bestimmten Fällen die Geschwindigkeit elektrischer Wellen in Drähten von der Lichtgeschwindigkeit abweichen kann. — VARLEY, Phil. Mag. (4) **25.** 548. 1863. — WALKER, Astron. Journ. **1.** 50. 1850; Sill. J. (2) **7.** 206; **8.** 142. 1849; Astron. Nachr. **29.** 53 u. 97. 1849. — WHEATSTONE, Phil. Trans. R. Soc. 1834, p. 583. — WHITEHOUSE, Rep. Brit. Ass. 1855—1857; Edinb. J. (2) **4.** 382.

eine der beiden Stimmgabeln, und zwar die zur Unterbrechung dienende, D_2 die andere, mit jener mitschwingende, T_2 eine zweite Erdplatte. Mit Hilfe eines prompt arbeitenden Umschalters kann man die Leitung, in der sich die Stromwelle fortpflanzen soll, entweder bei B einschalten, so daß der Strom direkt von der einen Gabel zur anderen geht; oder bei A, also zwischen die beiden Stimmgabeln. Als Leitung diente die Doppellinie Basel—Luzern—Basel, entweder vollständig oder schon auf einer Zwischenstation überbrückt, so daß sich die folgenden Strecken ergaben:

bis Luzern	bis Olten	bis Sissach	bis Liestal	bis Pratteln
284,8	157,5	115,8	97,6	85,6

Bei Umschaltung der Wippe ergab sich sofort eine starke Änderung der Lissajouskurve, und bei Zurückschaltung nahm sie genau die alte Form wieder an; die Stromstärke war ohne Einfluß auf die Gestalt der Kurve, nur die Amplituden wurden beeinflußt. Das quadratische Gesetz erwies sich mit befriedigender Genauigkeit als richtig, nur für Pratteln war die Abweichung beträchtlich, entweder wegen der zu kleinen Entfernung oder wegen der hier noch zu ungenauen Messung.

Im folgenden sind die wichtigsten Messungen zusammengestellt; die erste Spalte enthält die Autoren, die zweite die Länge in Kilometer, die dritte die beobachtete Zeit in Sekunden, die vierte das Verhältnis $l:t$, die fünfte das, durch 100000 dividierte Verhältnis $l^2:t$.

Beobachter	l	t	l/t	l^2/t (: 100 000)
		a) Freie Drähte		
WHEATSTONE	0,8	0,00000174	460 000	—
FIZEAU und GOUNELLE	314	0,003085	102 000	319
WALKER	885	0,02943	—	266
MITCHELL	977	0,02128	—	449
GOULD und WALKER	1681	0,07255	—	392
GUILLEMIN	1004	0,028	—	360
PLANTAMOUR und HIRSCH	182,6	0,00895	—	—
SIEMENS und FRÖHLICH	23,37	0,0001014	230 000	—
	3,7	0,0000153	242 000	—
LÖWY und STEPHAN	863	0,024	—	310
ALBRECHT	1230	0,059	—	256
HAGENBACH	284,8	0,00176	—	461
BLONDLOT (fortschr. Wellen)	1—2	—	297 200	—
HERTZ (stehende Wellen)	—	—	280 000	—
LECHER „ „	—	—	290 000	—
BLONDLOT „ „	—	—	297 600	—
GUTTON „ „	—	—	300 000	—
		b) Kabel		
AIRY	434,5	0,109	—	18
FARADAY	2413,5	2	—	29
WHITEHOUSE	801,3	0,79	—	8
VARLEY	434,4	0,0525	—	36
ALBRECHT	305	0,053	—	18
FRÖLICH	796	0,300	—	21
LÖWY und STEPHAN	926	0,233	—	37

Wie man sieht, geben die für kurze Strecken geltenden Versuche von SIEMENS schon in grober, die von BLONDLOT mit sehr großer Annäherung die Lichtgeschwindigkeit; und ebenso ist das der Fall mit den Versuchen, die stehende Wellen und dann natürlich erst recht kurze Leitungen benutzen. Was andererseits die Zahlen für l^2/t betrifft, die nur für lange Leitungen ausgefüllt sind, so

bewegen sie sich für freie Linien einerseits, für Kabel andererseits je um ein Mittel herum, aber diese Mittel sind außerordentlich verschieden: für freie Linien ist das Mittel etwa 35 Millionen km^2/sec, für Kabel dagegen nur $2\frac{1}{2}$ Millionen km^2/sec, also nur etwa der vierzehnte Teil von jenem. Es wäre interessant, den Übergang von dem einen zum anderen Falle kennen zu lernen; leider liegen derartige Versuche, die an Leitern mit umgebender Hülle von mäßiger Kapazität angestellt werden müßten, nicht vor.

III. Verzweigte Ströme.

15. Der vorige Abschnitt setzte, bis auf gewisse Exkurse und vorweggenommene Methoden, nicht nur lineare, sondern auch unverzweigte Leiter voraus; es handelte sich um Schließungen, in denen die Richtung des Fortschreitens in jedem Punkte eindeutig bestimmt war. Nunmehr soll diese Bedingung fallen gelassen und im Gegenteil angenommen werden, daß man es mit einem System beliebig verzweigter linearer Leiter zu tun hat, derart, daß in jedem der Zweige ein bestimmter Widerstand und eine bestimmte elektromotorische Kraft vorhanden ist; die letztere kann natürlich unter Umständen in einzelnen Zweigen null sein. Das Problem ist schon von Ohm für einzelne Fälle in Angriff genommen und partiell gelöst worden; die allgemeine Lösung aber verdankt man Kirchhoff, der sie in eine sehr elegante Form gebracht hat; in etwas abweichender Form hat dann Maxwell die Aufgabe behandelt.[1])

Vorangeschickt sei, daß das ganze Problem in seinen wesentlichen Zügen (ähnlich wie z. B. das der optischen Abbildung) gar kein spezifisch physikalisches, sondern ein rein geometrisches ist; die allgemeinen Sätze, die sich ergeben, gelten für eine ganz abstrakte, durch das Liniensystem bestimmte Funktion, gleichviel, ob diese sich auf elektrische Ströme, ihre Stärke und ihre Widerstände bezieht oder auf irgend etwas anderes. Ahrens[2]) hat dies des näheren ausgeführt. Man hat in dem Liniensystem zu unterscheiden Punkte, von denen aus man nur in einer, solche, von denen aus man in zwei und solche, von denen aus man in drei oder mehr Richtungen fortschreiten kann; die ersteren sind Endpunkte, die zweiten gewöhnliche Punkte, die dritten Kreuzungspunkte. Sind Punkte der ersteren Art nicht vorhanden, so hat man ein durchaus geschlossenes System, im anderen Falle ein teilweise offenes System vor sich. Ferner ist innerhalb des Systems zu unterscheiden zwischen offenen, geschlossenen und vollständigen Kreisen; man kann sodann Kreise komponieren und schließlich ein Fundamentalsystem der Kreise aufstellen.

Was nun die Kirchhoffsche Theorie betrifft, so bringt sie in die augenscheinlich im allgemeinen überaus verwickelten Verhältnisse dadurch Klarheit, daß sie zwei allgemeine Sätze aufstellt, von denen der eine aus dem Begriffe der stationären Strömung, der andere aus dem Ohmschen Gesetz mit Rücksicht auf das Prinzip der Superposition folgt. Man hat später vielfach versucht, für beide Sätze noch sogenannte direkte Beweise zu geben; Beweise, die höchstens didaktischen Wert beanspruchen können und deshalb hier unerwähnt bleiben dürfen, soweit sie nicht vereinzelt noch zu besonderen Ergebnissen führen. Die Reihenfolge und damit die Numerierung der beiden Sätze ist bei Kirchhoff die umgekehrte wie die, die man jetzt gewöhnlich, und nicht ohne naheliegende Gründe, wählt; zur Vermeidung von Mißverständnissen ist das besonders zu betonen. Hier soll also die neue Reihenfolge gewählt werden.

---

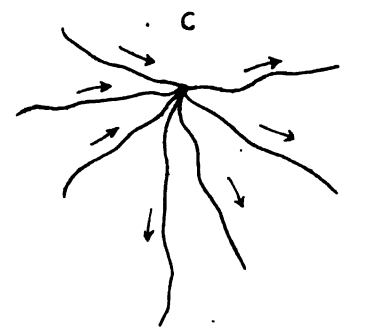
[1]) G. S. Ohm, a. a. O. — G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **72**. 497. 1847. Ges. Abh. 22. — J. Cl. Maxwell, Cambr. phil. Trans. **10**. 27. 1856. Lehrb. d. El. u. d. Magn. **1**. 419.
[2]) W. Ahrens, Math. Ann. **49**. 311. 1897.

Der erste Kirchhoffsche Satz gilt für jeden Kreuzungspunkt des Systems und lautet: Jedem Kreuzungspunkte strömt ebensoviel Elektrizität zu wie von ihm wegströmt; oder: die algebraische Summe aller in dem Kreuzungspunkte zusammentreffender Stromstärken, die ankommenden positiv, die weggehenden negativ gerechnet, ist gleich null. In Formel:

$$\Sigma i = 0 \quad . \tag{50}$$

Vom Standpunkte des Strömungsbildes aus ebenso wie vom formal mathematischen Standpunkte ist die Notwendigkeit dieser Gleichung einleuchtend; es würde andernfalls eine Stauung der Elektrizität oder aber eine Diskontinuität eintreten, die Erscheinung würde nicht mehr stationär sein. Irgendwelche Schwierigkeiten könnten nur tote, d. h. offene Zweige verursachen; diese bleiben aber für die ganze Erscheinung ohnehin so lange gleichgültig, als nicht die Kapazität und die Selbstinduktion in Betracht gezogen werden, was hier zunächst nicht geschehen soll.

Im einzelnen kann der Vorgang die verschiedensten Formen annehmen; es kann sich, wie in Figur 24 a, ein einziger Strom in mehrere teilen; es können sich, wie in Figur 24 b, mehrere Ströme zu einem einzigen vereinigen; es kann, wie in Figur 24 c, aus einer beliebigen Anzahl von Strömen eine beliebige andere Anzahl hervorgehen; das betrifft alles nur die Anzahl der positiven bzw. negativen Glieder in der Formel (im ersten Falle alle bis auf eines negativ, im zweiten alle bis auf eines positiv, im dritten einige positiv, andere negativ). Nehmen wir an, daß das gegebene System m Kreuzungspunkte enthält, so erhalten wir m Gleichungen der obigen Art:



Figur 24 a. Figur 24 b. Figur 24 c.

$$\sum_1 i = 0 \quad \sum_2 i = 0 \ldots . \quad \sum_k i = 0 \ldots . \quad \sum_m i = 0 \quad ; \tag{50a}$$

jedoch folgt aus der geschlossenen Natur des ganzen Systems, daß irgendeine dieser Gleichungen aus den sämtlichen übrigen folgt (alle Gleichungen addiert liefern eine Identität); die Zahl der unabhängigen, vom ersten KIRCHHOFFschen Satze gelieferten Gleichungen beträgt also nur $m - 1$.

Der zweite Kirchhoffsche Satz bezieht sich auf jeden einfachen, in dem System enthaltenen Kreis, in der Figur 25 also z. B. auf den Kreis $AGHA$ oder auf den Kreis $ABIHA$ oder auf den Kreis $GHIONMLKG$. Betrachten wir etwa den letzteren und teilen ihn, außer durch die Kreuzungspunkte, noch weiter durch die Stellen, wo elektromotorische Kräfte sitzen, also von A bis a, von b bis B usw. Dann besagt das Ohmsche Gesetz, daß in jedem Teile das Potentialgefälle gleich dem Produkte aus Stromstärke und Widerstand ist und die Richtung des Stromes hat; bildet man nun die Summe über den ganzen Kreis, so müssen sich die positiven und die negativen Änderungen des Potentials, abgesehen von den tätigen elektromotorischen Kräften, gerade

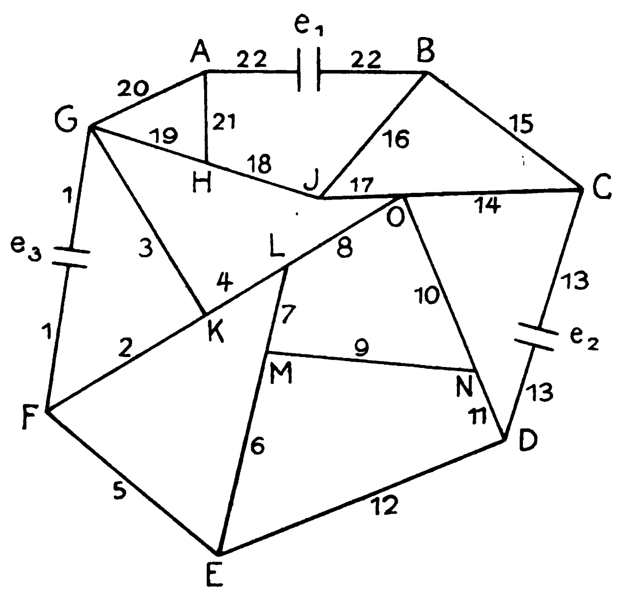
aufheben, so daß nur diese letzteren übrig bleiben. Man erhält somit den zweiten Kirchhoffschen Satz: In jedem geschlossenen Kreise ist die Summe der Produkte aus den Stromstärken und Widerständen der Abschnitte gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte; in Formel:

$$\Sigma i w = \Sigma e \quad . \tag{51}$$

Ist in dem betreffenden Kreise keine elektromotorische Kraft tätig, so wird einfacher:

$$\Sigma i w = 0 \quad . \tag{51a}$$

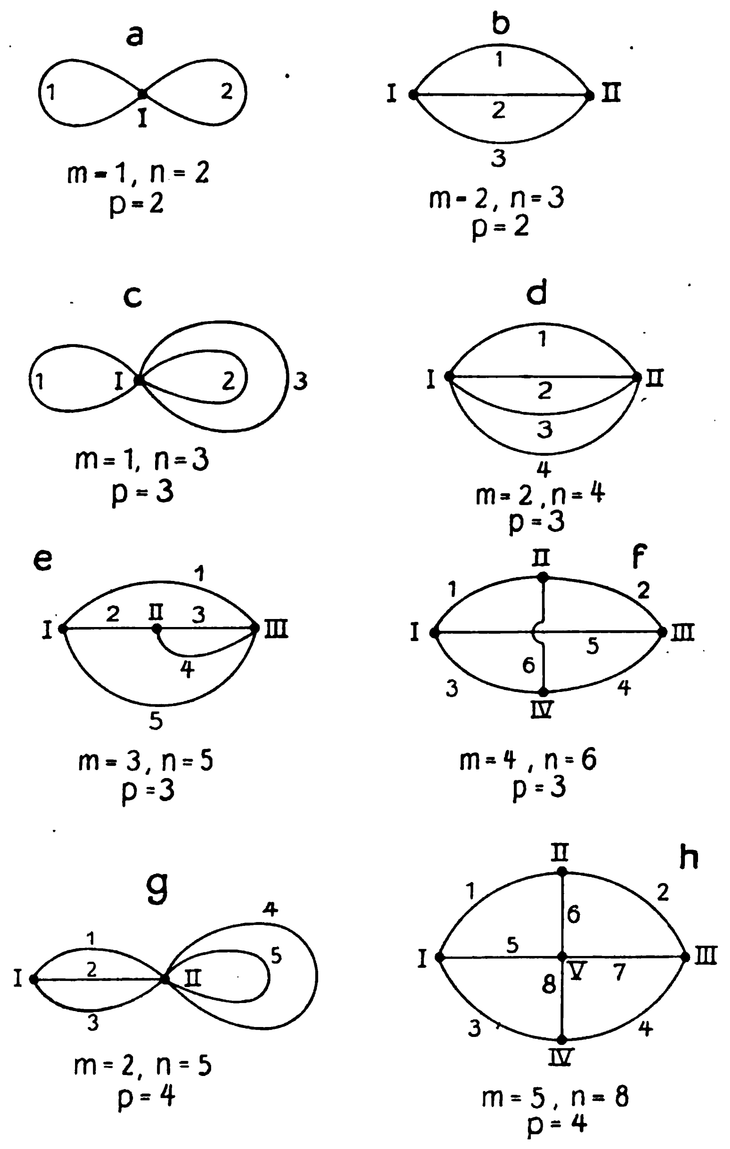
Wie groß die gesamte Anzahl solcher Gleichungen, also geschlossener Kreise ist, das läßt sich ohne erschöpfende Charakterisierung der ganzen Figur nicht sagen, ist aber auch für das vorliegende Problem gleichgültig, da es nur auf die Anzahl der voneinander unabhängigen Gleichungen ankommt. Diese Zahl aber läßt sich angeben, wenn die Zahl m der Kreuzungspunkte und die Zahl n der einzelnen Drahtstrecken (von Kreuzungs- zu Kreuzungsstelle) gegeben ist. KIRCHHOFF bestimmt diese Anzahl als die Zahl der Drähte, die mindestens fortgenommen werden müssen, damit alle geschlossenen Umläufe in dem System zerstört werden. Der eigentliche Beweis, daß die Anzahl p gleich $n - m + 1$ ist, läßt sich, wie AHRENS gezeigt hat, nur aus der Natur der geschlossenen Kreise und den Gesetzen ihrer Komposition führen. Nun ist einleuchtend, daß $n > m$ sein muß; der einfachste Fall ist also der, wo $n = m + 1$ und somit $p = 2$ ist; für $n = 2$, $m = 1$ ist dieser Fall in Figur 26a, für $n = 3$, $m = 2$ in Figur 26b dargestellt; hier hat man also zwei, dem zweiten Kirchhoffschen Satze entsprechende Gleichungen. Dagegen erhält man drei solche Gleichungen, wenn $n = m + 2$ ist: also z. B., wenn, wie in Figur 26c, $n = 3$, $m = 1$ oder wenn, wie in Figur 26d, $n = 4$, $m = 2$ ist oder wenn, wie in Figur 26e, $n = 5$, $m = 3$ ist oder wenn, wie in Figur 26f, $n = 6$, $m = 4$ ist (über letzteren Fall, die Wheatstonesche Brücke, vgl. weiter unten). Als kompliziertere Beispiele seien noch das der Figur 26g gewählt, wo $n = 5$, $m = 2$ und somit $p = 4$ ist; ferner das der Figur 26h, wo $n = 8$, $m = 5$ und somit ebenfalls $p = 4$ ist; endlich das der obigen Figur 25, wo $n = 22$, $m = 16$ und somit $p = 7$ ist; in diesem Falle gibt es also 7, dem zweiten Kirchhoffschen Satze entsprechende Gleichungen.



Figur 25.

Um nun diese Stromstärken wirklich zu ermitteln, gibt KIRCHHOFF die folgenden Regeln: a) Der gemeinschaftliche Nenner aller i ist die Summe derjenigen Kombinationen von $w_1, w_2, \ldots w_n$ zu je p Elementen $w_{k1}, w_{k2}, \ldots w_{kp}$,

die die Eigenschaft haben, daß nach Fortnahme der Drähte $k_1, k_2, \ldots k_p$ keine geschlossene Figur übrig bleibt; b) Der Zähler von i_r ist die Summe derjenigen Kombinationen von $w_1, w_2, \ldots w_n$ zu je $p - 1$ Elementen, die die Eigenschaft haben, daß nach Fortnahme von $k_1, k_2, \ldots k_{p-1}$ eine einzige geschlossene Figur übrig bleibt, und daß in dieser r vorkommt; eine jede Kombination noch multi-



Figur 26a—26h.

pliziert mit der Summe derjenigen elektromotorischen Kräfte, welche sich in der zugehörigen geschlossenen Figur befinden, diese Kräfte in derselben Richtung wie die i positiv gerechnet. Der Beweis dieser Sätze kann hier nicht wiedergegeben werden; man sieht aber sofort, daß die ganze Aufgabe in die Lehre von den Determinanten hineingehört.

In etwas anderer Weise hat MAXWELL das Problem behandelt. Die Punkte

des Systems seien mit 1, 2, 3 ... m bezeichnet, die Potentiale in ihnen mit V_1, V_2, ... V_m; die Leitfähigkeiten ihrer Verbindungslinien mit λ_{rs}, die Stromstärken in ihnen mit i_{rs}, die in ihnen etwa wirksamen elektromotorischen Kräfte mit e_{rs}; endlich die durch die Punkte eintretenden Elektrizitätsmengen q_1, q_2, ... q_m. Dann erhält man $m - 1$ Gleichungen von der Form

$$q_r = \lambda_{r1}(e_{r1} - V_1) + \lambda_{r2}(e_{r2} - V_2) + \dots + \lambda_{rm}(e_{rm} - V_m) - \lambda_{rr} e_{rr}$$

hieraus die Potentialdifferenzen [eines der Potentiale bleibt natürlich unbestimmt] und schließlich aus

$$i_{rs} = \lambda_{rs}(V_r - V_s + e_{rs})$$

die Stromstärken. Führt man die Determinante

$$D = \begin{vmatrix} \lambda_{11} \lambda_{12} \dots \dots \dots \lambda_{1,\, m-1} \\ \lambda_{21} \lambda_{22} \dots \dots \dots \lambda_{2,\, m-1} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \lambda_{m-1,\,1} \; \lambda_{m-1,\,2} \dots \lambda_{m-1,\, m-1} \end{vmatrix}$$

sowie die zugehörigen Subdeterminanten D_{rs} ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} (V_r - V_m) D = (\lambda_{12} e_{12} + \dots + \lambda_{1m} e_{1m} q_1) D_{r1} + \dots \\ + (\lambda_{s1} e_{s1} + \dots + \lambda_{sm} e_{sm} q_s) D_{rs} + \dots \quad ; \end{aligned}\right\} \quad (52)$$

entsprechend wird der Ausdruck für $(V_s - V_m) D$, und durch Subtraktion ergibt sich die Potentialdifferenz zwischen den Punkten r und s.

Aus den Kirchhoffschen Sätzen lassen sich zahlreiche Folgerungen ziehen, von denen hier nur die wichtigsten angeführt werden können.

1. In hintereinander gereihten Leitern ist die Stromstärke die gleiche, der Widerstand die Summe der einzelnen Widerstände.

2. In einem System nebeneinander gereihter, d. h. parallel geschalteter Leiter ist der reziproke Wert des Widerstandes des Systems gleich der Summe der reziproken Werte der Widerstände der einzelnen Leiter, und die Stromstärke in irgendeinem der Leiter ist derselbe Bruchteil der gesamten Stromstärke wie der Gesamtwiderstand von dem Widerstande des betreffenden Zweiges; in Formel:

$$\frac{1}{W} = \sum \frac{1}{w} \qquad i_k = \frac{W}{w_k} I \quad ; \tag{53}$$

unter die verschiedenen Drähte verteilt sich hiernach die Stromstärke im umgekehrten Verhältnis ihrer Widerstände.

3. Wählt man aus einem beliebigen Systeme zwei Drähte 1 und 2 aus, so ist die Stärke des Stromes, der in 1 durch eine elektromotorische Kraft in 2 erzeugt wird, gerade so groß wie die Stromstärke in 2 durch die Wirkung einer ebenso großen elektromotorischen Kraft in 1. Wir werden den Satz, den man als Reziprozitätsgesetz bezeichnen kann, später in sehr verallgemeinerter Form wiederfinden. Ein Spezialfall ist der, daß eine Kraft in 1 überhaupt keinen Strom in 2 hervorruft; dann wird sie, in 2 wirkend, auch in 1 keinen Strom erzeugen; zwei solche Zweige kann man konjugierte Leiter nennen, sie spielen vielfach eine nicht unwichtige Rolle, z. B. kann man jeden von ihnen fortnehmen, ohne die Stromstärke des anderen zu beeinflussen.

4. Ist ein Zweig eines beliebigen Systems stromlos, so kann man ihn samt der etwa in ihm befindlichen elektromotorischen Kraft fortnehmen, ohne die

übrigen Verhältnisse zu ändern; ist eine elektromotorische Kraft in ihm nicht vorhanden, so kann man auch seine Endpunkte miteinander verbinden.

5. Ist ein Leiter, der ein galvanisches Element e enthält und mit diesem zusammen den Widerstand w_0 hat, durch zwei Paralleldrähte, deren Widerstände w_1 bzw. w_2 sind, geschlossen, so gelten die Formeln

$$\left.\begin{array}{c} \dot{i}_0 = \dfrac{w_1 + w_2}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} e \\ \dot{i}_1 = \dfrac{w_2}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} e \qquad \dot{i}_2 = \dfrac{w_1}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} e \end{array}\right\} \quad (54)$$

oder, wenn man den Widerstand W des Parallelsystems einführt:

$$\dot{i}_0 = \frac{e}{W + w_0} \qquad \dot{i}_1 = \frac{W}{w_1} \frac{e}{W + w_0} \qquad \dot{i}_2 = \frac{W}{w_2} \frac{e}{W + w_0} \quad . \qquad (54\text{a})$$

und diese letzteren Formeln gelten dann auch für drei oder mehr parallel geschaltete Drähte, wenn nur für W jedesmal der entsprechende Wert eingesetzt wird, z. B. für zwei bzw. drei Drähte:

$$W = \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2}, \text{ bzw. } W = \frac{w_1 w_2 w_3}{w_1 w_2 + w_1 w_3 + w_2 w_3} \quad . \qquad (54\text{b})$$

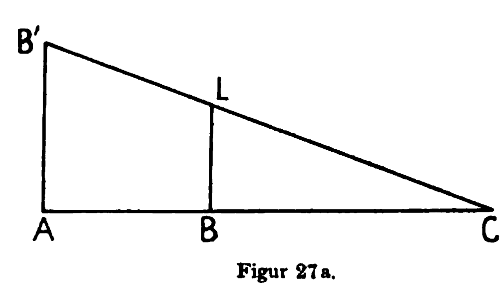
Solche Nebenschlüsse spielen, wie man weiß, in der Meßkunde, Verteilungskunde usw. eine wichtige Rolle.

6. Für den umgekehrten Fall, daß ein, kein Element enthaltender Draht vom Widerstande w_0 durch zwei Parallelzweige von den Widerständen w_1 bzw. w_2 geschlossen ist, deren jeder eine elektromotorische Kraft e_1 bzw. e_2 enthält, gelten die folgenden Formeln:

$$\left.\begin{array}{c} \dot{i}_0 = \dfrac{e_1 w_2 \mp e_2 w_1}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} \\ \dot{i}_1 = \dfrac{e_1 (w_0 + w_2) \mp e_2 w_0}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} \qquad \dot{i}_2 = \dfrac{e_2 (w_0 + w_1) \pm e_1 w_0}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} \quad , \end{array}\right\} \quad (55)$$

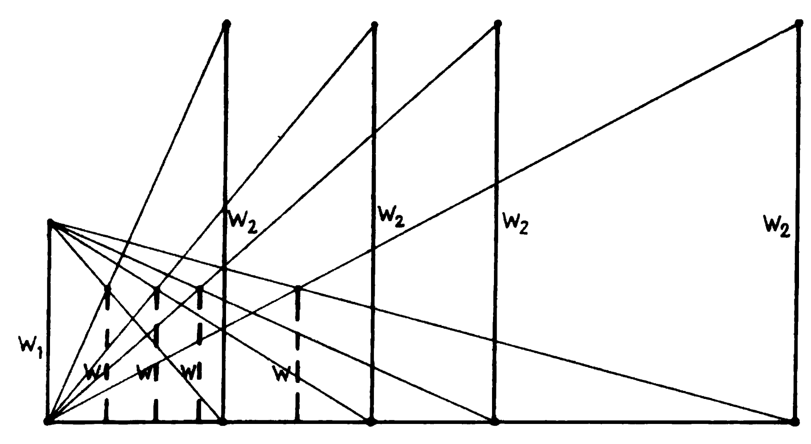
und zwar gelten die oberen oder die unteren Zeichen, je nachdem die Elemente in dem durch 1 und 2 gebildeten Kreise in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung wirken. Im ersteren Falle kann der Zweig 0 stromlos werden, und zwar wird er es, wenn sich $e_1 : e_2 = w_1 : w_2$ verhält; im zweiten Falle werden ihrerseits die Zweige 1 bzw. 2 stromlos, wenn die beiden e sich verhalten wie $w_0 : w_0 + w_2$ bzw. wie $w_0 + w_1 : w_0$.

Auch hier wieder leistet die graphische Methode unter Umständen Vortreffliches, und sie ist in der Tat in der Praxis überwiegend in Gebrauch. Eine derartige Darstellung ersieht man aus Figur 27a; AB und BC sind zwei parallel geschaltete Widerstände; ihren gemeinsamen Widerstand BL findet man, indem man AB' senkrecht auf AB und ihm gleich errichtet, $B'C$ zieht und in B das Lot BL errichtet. Anschaulicher und charakteristischer ist aber die Konstruktion, die durch Figur 27b veranschaulicht wird. w_1 und



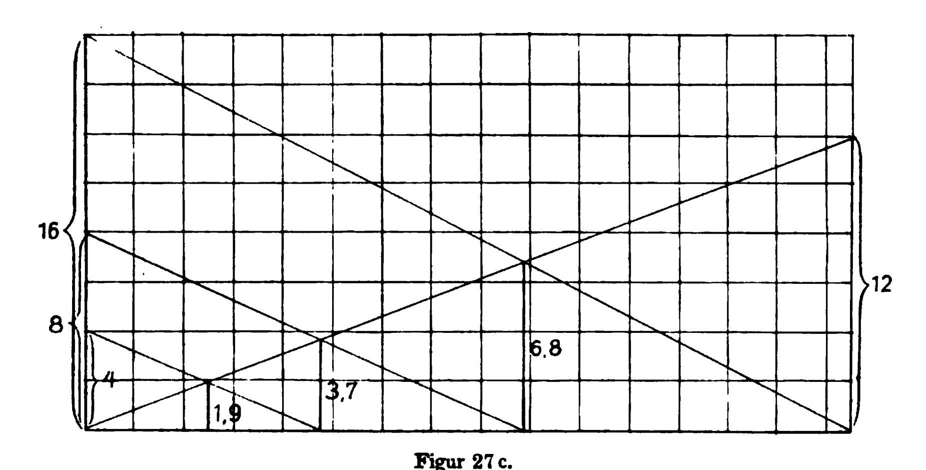
Figur 27a.

w_2 sind die beiden Einzelwiderstände; man verbindet den Fußpunkt des einen mit der Spitze des anderen und umgekehrt und fällt von dem Kreuzungspunkte beider Verbindungslinien ein Lot auf die Basis: dieses stellt den Widerstand w des Systems der beiden parallel geschalteten Leiter dar. Wie man sieht und



Figur 27b.

leicht noch beweisen kann, ist es ganz gleichgültig, in welcher Entfernung voneinander man die beiden Einzelwiderstände errichtet: die Linie w bekommt dabei wohl eine andere Lage, aber stets die gleiche Höhe. Natürlich kann man das Verfahren durch Fortsetzung auch auf ein System von mehr als zwei



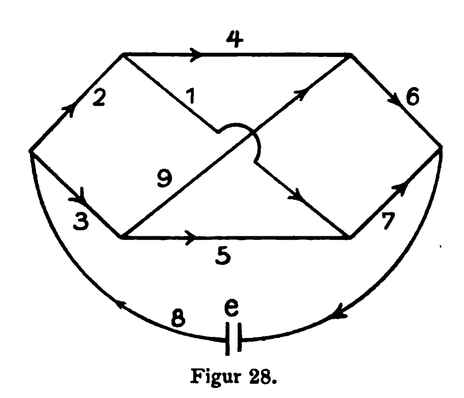
Figur 27c.

parallel geschalteten Leitern anwenden, wie das in Figur 27c dargestellt ist: die Widerstände 16 und 12 ergeben den kombinierten Widerstand 6,8; dieses mit 8 kombiniert gibt 3,7; dieses mit 4 kombiniert gibt 1,9; letzteres ist also der kombinierte Widerstand der vier parallel geschalteten Leiter von den Widerständen 16, 12, 8 und 4.

16. Interessante Ergänzungen und rechnerische Modifikationen zu den KIRCHHOFFschen Gesetzen hat WASSMUTH[1]) geliefert; es muß jedoch wegen

[1]) A. WASSMUTH, Mon.-Hefte f. Math. u. Phys. 7. 49. 1896.

der weitläufigen Formeln an kurzen Andeutungen genügen. Bei der Anwendung der Regeln tut man gut, den Zweig p, für den die Stromstärke bestimmt werden soll, mit der höchsten Ziffer zu bezeichnen und zu beachten, daß für die Berechnung des Zählers alle Kombinationen, die w_p enthalten, von vornherein wegzulassen sind. Liegt nur die Aufgabe vor, den Zähler des Stromes zu finden, den e_q in p erzeugt, so bezeichne man q mit der nächstniedrigen Ziffer, die beiden höchsten Ziffern fallen dann ganz heraus. Soll man z. B. in der Figur 28 den Zähler der Stromstärke in 9 bestimmen, so hat man, da es neun Drähte und sechs Kreuzungspunkte gibt, alle Tripel der ersten sieben Ziffern zu bilden und zu sehen, welche von ihnen, weggenommen, eine und nur eine geschlossene, 8 und 9 enthaltende Figur übrig lassen. Das Ergebnis ist:



Figur 28.

$$125 + 127 - 136 + 145 + 147 + 245 + 247 + 256 + 257 + 347 + 457 \quad ,$$

wo 125 an Stelle von $w_1 w_2 w_5$ geschrieben ist. Andererseits ergibt sich der Faktor von i_1 durch Vertauschung von 2 mit 3, 5 mit 4, 6 mit 7 und 1 mit 9 zu:

$$934 + 936 - 927 + 954 + 956 + 354 + 356 + 347 + 346 + 256 + 546 \quad ;$$

setzt man beide Ausdrücke einander gleich, so erhält man sofort die Bedingung dafür, daß $i_9 = i_1$ wird. — Nach dem Vorgange von MAXWELL führt man oft mit Vorteil statt der Widerstände ihre Reziproken k ein; der Nenner wird dann in der Hauptsache die Summe der Kombinationen jener Leitfähigkeiten k zu $m - 1$ Elementen, die keine geschlossene Figur ergeben; und der Zähler die Summe der Kombinationen zu m Elementen, von denen 2, 3 ... m eine geschlossene Figur bilden, in der der gesuchte Zweig vorkommt. In dem obigen Beispiele ist der Zähler von i_9, in den k ausgedrückt, wenn $k_8 k_9$ gleich herausgehoben wird:

$$89 \cdot [3612 + 3614 + 3615 + 3617 + 3625 + 3627 + 3645 + 3647 \\ + 3417 - 2457 + 2156] \quad .$$

Die Gleichungen MAXWELLS lassen sich, wie WASSMUTH ferner bemerkt, auch in der Art gewinnen, daß man die Potentialdifferenz in einem Punkte q so lange abändert, bis die Summe der Stromarbeiten in allen vom Punkte q ausgehenden Zweigen ihren kleinsten Wert erhält (energetisches Gleichgewichtsprinzip). Dieser Vorgang läßt sofort seine Ähnlichkeit mit der Methode der kleinsten Quadrate erkennen; man kann daher eine Reihe von Fragen ganz analog behandeln. Ein Netz aus n Punkten sei durch $\frac{1}{2}n(n-1)$ Zweige verbunden, deren Leitfähigkeit k_{pq} sei. Dann nehmen die MAXWELLschen Gleichungen die Form

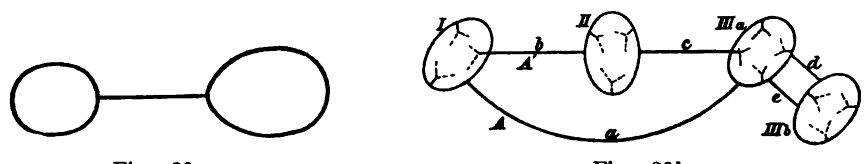
$$k_{q1} x_1 + k_{q2} x_2 + \ldots + k_{q\,n-1} x_{n-1} = k_{q1} e_{q1} + \ldots k_{qn} e_{qn}$$

an, worin $q = 1, 2, \ldots n$ zu setzen ist (die $n \cdot$ Gleichung folgt aber aus den vorhergehenden); x_r ist hierin die Potentialdifferenz zwischen dem $r \cdot$ und dem $n \cdot$ Punkte. Hat man so die x gefunden, so erhält man die Stromstärken aus den Gleichungen

$$i_{pq} = k_{pq}(x_p - x_q + e_{pq}) \quad .$$

Ist die Zahl der Punkte sehr groß, so ist es vorteilhaft, wie bei der Methode der kleinsten Quadrate, ein Näherungsverfahren anzuwenden, das sämtliche Unbekannte nach einer bestimmten Methode liefert und in jedem Momente die Kontrolle der Rechnung zuläßt; an einem Beispiele wird es von WASSMUTH sehr anschaulich erläutert. Eine weitere Anwendung betrifft den „Normalfall", wo die Widerstände aller Zweige gleich und nur in einem von ihnen eine Kraft wirksam ist, etwa in 12; dann ergibt sich folgendes Phänomen: es fließt ein Strom gleich $[n-2]i$ von 1 nach 2 und kehrt in $n-2$ gleichen Parallelströmen i wieder nach 1 zurück, während in den Seitenverbindungen keine Ströme laufen. Nach dem entsprechenden Schema läßt sich nun auch jeder andre Fall, der kein Normalfall ist, auffassen; es gibt nämlich stets einen Hauptstrom, der am stärksten ist, zweitens Parallelströme, die schon schwächer sind, und drittens Querströme, die am schwächsten sind und sich nur als gewisse Differenzen der ersten beiden Klassen darstellen.

Sehr beachtenswert sind ferner die Untersuchungen von FEUSSNER[1]) über die Stromverzweigung in netzförmigen Leitern. Zu den schon oben vorkommenden Definitionen fügt er noch die neue der vollkommenen und unvollkommenen Netze hinzu; kann jedes Punktpaar des Netzes durch zwei vollständig getrennte Linienzüge verbunden werden, so ist es vollkommen, andernfalls unvollkommen. Jedes unvollkommene Netz besteht aus zwei oder mehr sich berührenden vollkommenen Netzen; die Berührung kann in einem Punkte, der dann mindestens ein vierfacher Kreuzungspunkt ist, oder in einer Linie, der Verbindungslinie, stattfinden; jener Fall ist schon oben durch Figur 26a illustriert, für diesen gibt Figur 29a ein einfaches Beispiel. Wird ein weiterer Verbindungsdraht zwischen zwei Teilnetzen angebracht, so entsteht aus ihnen und den Zwischennetzen ein



Figur 29a. Figur 29b.

vollkommenes Netz; derartige Linien sollen ebenfalls Verbindungslinien heißen, und zwar mit jenen als zusammengehörige bezeichnet werden; in Figur 29b sind z. B. b und c mit a, ebenso d und e zusammengehörig. Ein vollkommenes Netz kann durch Aufeinanderlegung zweier Punkte in ein unvollkommenes verwandelt werden; dann nämlich, wenn es möglich ist, durch das Netz eine geschlossene oder ins Unendliche reichende Fläche so zu legen, daß sie nur zweimal geschnitten wird; man denke sich z. B. in Figur 29b A mit A' zusammengelegt.

FEUSSNER stellt das Superpositionsprinzip der elektromotorischen Kräfte in den Vordergrund, wonach die Stromstärke in jedem Zweige die algebraische Summe aller der Stromstärken ist, die durch jede einzelne Kraft für sich erzeugt werden; er beschäftigt sich demgemäß des weiteren nur mit dem Falle, daß nur eine einzige elektromotorische Kraft in dem Netze vorhanden ist. Dabei benutzt er einige in sich einleuchtende Sätze und geht mit ihrer Hilfe zur Bestimmung der Nenner und Zähler der Stromausdrücke über. Hier muß es genügen, einige der Sätze wiederzugeben, in denen sich das Ergebnis zusammenfaßt; die in ihnen auftretenden Größen sind: die Determinante der Widerstände, N; die Determinante N_a, die dem Netze entspricht, das aus dem gegebenen durch Fortnahme des Zweiges a entsteht; die Determinante N'_a, zugehörig dem Netze, das aus dem gegebenen entsteht, wenn a entfernt und seine Endpunkte aufeinandergelegt

[1]) W. FEUSSNER, Ann. d. Phys. 9. 1304. 1902; 15. 385. 1904.

werden; der Widerstand w_a sowie der Widerstand W_a des ganzen übrigen Netzes zwischen den Endpunkten von a. Die Sätze selbst aber lauten: a) Das N eines Netzes ist eine Summe, deren erstes Glied das Produkt des Widerstandes w_a mit der Determinante N_a, deren zweites Glied die Determinante N'_a ist; in Formel:

$$N = w_a N_a + N'_a \quad .$$

— b) Der Widerstand eines vollkommenen Netzes zwischen zwei Punkten A und B ist gleich dem N dieses Netzes dividiert in das N eines Netzes, das aus dem gegebenen durch Vereinigung der Punkte A und B hervorgeht; in Formel:

$$W_a = \frac{N'_a}{N_a} \quad .$$

— c) Der Widerstand eines unvollkommenen Netzes zwischen zwei Punkten A und B ist die Summe der Widerstände der von dem Weg zwischen A und B berührten Teilnetze, jedesmal genommen zwischen den Verbindungspunkten, vermehrt um die Summe der Widerstände der zwischenliegenden Verbindungslinien. — d) Das N eines vollkommenen Netzes, das in Teilnetze mit oder ohne Verbindungslinien zerlegt werden kann, ist eine Summe, deren erster Summand aus dem Produkt der Summe der Widerstände der zusammengehörigen Verbindungslinien mit den N aller Teilnetze besteht, während die folgenden Glieder Produkte derselben N sind, worin jedesmal das N eines Teilnetzes durch dasjenige desselben Netzes mit vereinigten Berührungspunkten ersetzt ist. — e) Wenn in einem Netze die Strecken $a, b, c \ldots$ durch $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ Drähte gebildet werden, so wird das N dieses Netzes aus dem des entsprechenden Netzes mit nur einfachen Strecken dadurch gewonnen, daß die $a, b, c \ldots$ durch die Produkte $a_1 \ldots a_\alpha$, $b_1 \ldots b_\beta$, $c_1 \ldots c_\gamma$ usw. ersetzt und die von a freien Glieder mit der Summe der Kombinationen $(\alpha - 1)$. Klasse der a, die von b freien Glieder mit der Summe der Kombinationen $(\beta - 1)$. Klasse der b usw. multipliziert werden; damit ist die Behandlung von Netzen mit mehrfachen Strecken auf die entsprechender mit nur einfachen Strecken zurückgeführt. — f) Als Beispiel diene der Fall der Figur 26b; hier wird:

$$N = w_1 N_1 + N'_1 = w_1 w_2 + w_1 w_3 + w_2 w_3$$

und entsprechend für mehr als drei Drähte, so daß man den Satz erhält: Das N eines Netzes mit zwei Kreuzungspunkten und n Drähten ist die Summe aller Kombinationen $(n - 1)$. Klasse der Widerstände der n Drähte. — g) Wenn zu einem bekannten Netz ein p-facher Kreuzungspunkt hinzugefügt wird, dessen Drähte beliebige Ausgangspunkte an dem Netze haben, so ist das N des neuen Netzes eine Summe, deren Glieder aus allen Kombinationen $(p - 1)$., $(p - 2)$., ... bis 0. Klasse der Widerstände der neuen Drähte bestehen, und zwar multipliziert: die Kombinationen $(p - 1)$. Klasse mit dem N des ursprünglichen Netzes, jede folgende Kombination aber mit dem N eines Netzes, das aus dem ursprünglichen durch die Vereinigung der Ausgangspunkte aller in der Kombination nicht vorkommender Drähte erhalten wird. — h) Um den Zähler des Bruches zu bilden, der, mit e multipliziert, die Stromstärke i_k ergibt, hat man, wenn sich e im Zweige a befindet, sämtliche geschlossene Kreise K_1 bis K_g zu benutzen, die die beiden Drähte a und k zugleich enthalten. Man entferne zunächst sämtliche Drähte des Kreises K_1 und vereinige die auf ihm liegenden Kreuzungspunkte zu einem einzigen, das N des so entstehenden Netzes ist der Beitrag von K_1 zum Zähler von i_k. Ganz ebenso verfahre man mit den übrigen oben genannten Kreisen. — Auch die FEUSSNERschen Sätze kann man zum Teil mit Vorteil, statt durch die Widerstände, durch die Leitfähigkeiten ausdrücken.

Man vergleiche auch noch eine Mitteilung von KALISCHER[1]), in der ebenfalls von dem später allgemein zu behandelnden Prinzip der Superposition elektrischer Ströme zur Vereinfachung der Rechnung Gebrauch gemacht wird.

Es gibt außerdem noch eine große Zahl vereinzelter Mitteilungen zu dem Thema der Stromverzweigungen; einige davon sind hier unten zitiert.[2])

Die vorstehenden Entwickelungen setzen voraus, daß es sich um stationäre Ströme handelt. An sich gelten freilich ganz analoge Formeln auch für Momentanströme sowie für Wechselströme; jedoch greift alsdann die Selbstinduktion und die gegenseitige Induktion störend ein, so daß man Modifikationen anbringen muß; und wenn dieser Einfluß kräftig wird, kann es kommen, daß die Verteilung der Stromstärken auf die einzelnen Zweige völlig umgestaltet wird. Das ist z. B. bei den Teslaströmen der Fall, wo sich unter Umständen geradezu paradoxe Erscheinungen einstellen, wo sich z. B. von zwei Parallelzweigen derjenige mit größerem Widerstande so verhält, als ob er einen kleineren Widerstand hätte; und noch komplizierter wird es, wenn auch Kapazitäten in Frage kommen. Jedoch muß in bezug auf derartige Systeme auf das Kapitel über Induktion verwiesen werden.

17. Die Regeln und Formeln, betreffend verzweigte Ströme, finden, außer auf die eigentlichen Stromleiter, auch sinngemäße Anwendung auf die Stromerzeuger; es können das galvanische Elemente, Akkumulatoren, Dynamomaschinen usw. sein; jedoch halten wir uns im folgenden an den Fall der galvanischen Elemente. Diese kann man, wie man weiß, in sehr verschiedener Weise anordnen; und zwar stehen sich zwei einfache und extreme Anordnungsschemen gegenüber: die Parallelschaltung und die Serien-, Reihen- oder Kaskadenschaltung. Bei der Parallelschaltung sind die Elemente nebeneinander angeordnet, d. h. es sind alle positiven Pole miteinander verbunden, und ebenso alle negativen; derart, daß sie alle zusammen gewissermaßen nur ein einziges Element mit entsprechend gesteigerter Oberfläche darstellen; die elektromotorische Kraft ist dabei nicht merklich geändert, wohl aber ist der Widerstand auf einen Bruchteil herabgedrückt. Bei der Serienschaltung sind die Elemente hintereinander angeordnet, also der negative Pol des ersten mit dem positiven des zweiten, dessen negativer Pol mit dem positiven des dritten usw. verbunden; die elektromotorische Kraft, aber auch der Widerstand ist jetzt in dem Verhältnis der Anzahl der Elemente vervielfacht. Es ist von vornherein einleuchtend, daß sich in beiden Fällen wesentlich verschiedene Formeln ergeben und daß die Anwendbarkeit sich auf verschiedene Fälle erstrecken wird.

Bei der Serienschaltung hat man, wenn die Anzahl der Elemente n, die elektromotorische Kraft jedes einzelnen e, sein Widerstand w und der Widerstand des übrigen Teiles der Schließung w_o ist:

$$i = \frac{n\,e}{n\,w + w_o} \;; \tag{56}$$

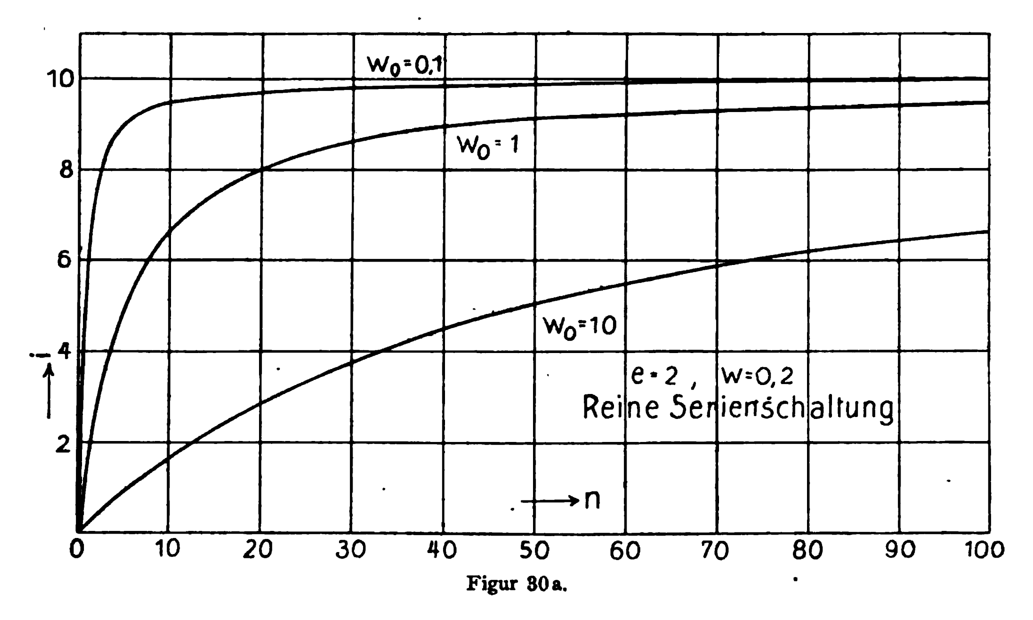
[1]) S. KALISCHER, Wied. Ann. **46**. 113. 1892.

[2]) BORGMANN (Beweis des zweiten Kirchhoffschen Satzes auf strenger Basis), J. d. russ. phys.-chem. Ges. **18**. 8. 1886. — J. BOSSCHA (Folgerungen aus den Kirchhoffschen Sätzen), Pogg. Ann. **104**. 460. 1858. — O. CHWOLSON, (zweiter Kirchhoffscher Satz) Rep. d. Phys. **24**. 291. 1888. — J. A. FLEMING (Verteilungsaufgaben im Anschluß an MAXWELL), Phil. Mag. (5) **20**. 221. 1885. — G. C. FOSTER (graphische Methoden), Phil. Mag. (4) **49**. 368. 1875. — GUILLAUME (Widerstand von Verzweigungen mit Rücksicht auf die Kontakte, vgl. auch weiter unten), C. R. **112**. 223. 1891. — SLUGINOW (Kirchhoffsche Sätze u. Energieprinzip), J. d. russ. phys.-chem. Ges. **18**. 177. 1886. — ULBRICHT (gegenseitige Unabhängigkeit zweier Leiter), Elektrot. Ztschr. **11**. 270. 1888. — A. WASSMUTH (Verzweigungen), Mon.-Hefte f. Math. u. Ph. **7**. 49. 1896.

mit der Anzahl der Elemente wächst also zwar die Stromstärke, aber allmählich immer langsamer, um sich schließlich für $n = \infty$ dem endlichen Grenzwerte

$$i_\infty = \frac{e}{w} \tag{56a}$$

zu nähern; in Figur 80a ist das für $e = 2$ und $w = 0{,}2$ graphisch dargestellt; und zwar ist in der obersten Kurve $w_0 = 0{,}1$, in der mittelsten $w_0 = 1$ und in



Figur 80a.

der untersten $w_0 = 10$ gewählt. Durch Serienschaltung noch so vieler Elemente ist es also nicht möglich, eine beliebige Stromstärke zu erzielen; vielmehr gibt es ein bestimmtes, von dem äußeren Widerstande der Schließung unabhängiges Maximum, und dieses ist zwar, je größer der Widerstand eines Elementes ist, desto kleiner, wird aber auch desto rascher praktisch erreicht, so daß eine weitere Steigerung der Elementezahl nutzlos erscheint.

Schaltet man andererseits n Elemente parallel, so erhält man die Formel:

$$i = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_0} = \frac{n e}{w + n w_0}, \tag{56b}$$

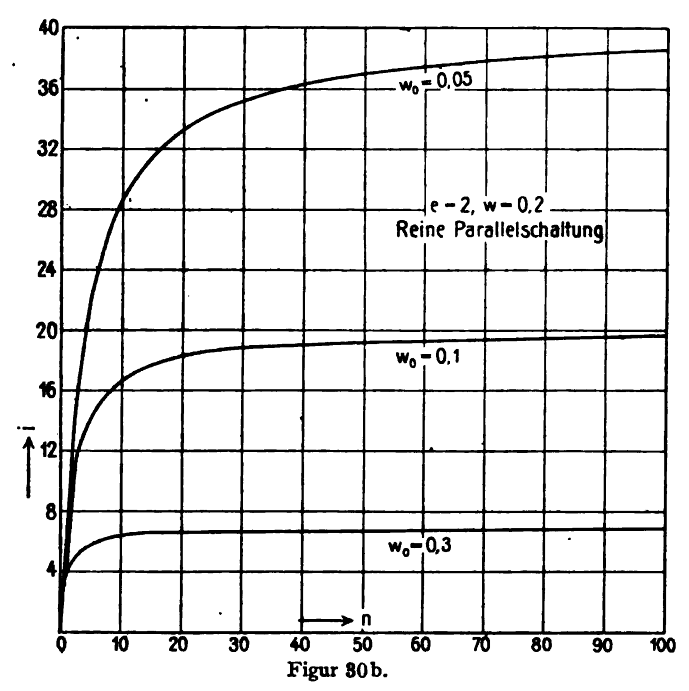
die für die den obigen entsprechenden Werte der Konstanten in den drei Kurven der Figur 80b veranschaulicht ist. Auch hier hat, wie man sieht, i einen endlichen Grenzwert, diesmal ist es aber der Wert

$$i'_\infty = \frac{e}{w_0}; \tag{56c}$$

auch durch Parallelschaltung kann man also nicht jede beliebige Stromstärke erzielen. Außerdem erkennt man den Unterschied zwischen den beiden Anordnungen: bei der Serienschaltung tritt im Nenner der Elementwiderstand mit der Anzahl multipliziert auf, bei der Parallelschaltung hingegen der Schließungswiderstand. Daraus folgt, daß man, wenn es sich darum handelt, einen möglichst

starken Strom unter sonst gleichen Umständen zu erzielen, man Serienschaltung oder Parallelschaltung anwenden wird, je nachdem der äußere oder der innere Widerstand der größere ist.

Bei den tatsächlich realisierbaren Werten von e und w für die bisher konstruierten galvanischen Primär- oder Sekundärelemente und mit Rücksicht auf



Figur 30b.

die in der Praxis nicht zu untersteigende Grenze für den Schließungswiderstand ist das erreichbare Maximum der Stromstärke für Serienschaltung etwa gleich 50, für Parallelschaltung etwa gleich 80 Ampere.

Nach dem vorstehenden könnte man geneigt sein anzunehmen, daß es überhaupt nicht möglich sei, die Stromstärke beliebig zu steigern; das ist jedoch, wie Auerbach[1]) gezeigt hat, ein Fehlschluß. Der Schluß ist nur richtig für reine Serien- und reine Parallelschaltung, nicht aber für den allgemeinen Fall, wo die Elemente zu beliebigen Gruppen von je einer bestimmten Anzahl von Elementen vereinigt werden. Dabei wird man sich praktisch auf den Fall beschränken dürfen, daß jede der Gruppen die gleiche Anzahl von Elementen enthält. Bildet man also aus den n Elementen n/k Gruppen von je k Elementen, derart, daß die Elemente jeder Gruppe miteinander parallel, die Gruppen selbst aber hintereinander geschaltet sind, so hat man die Formeln:

$$i = \frac{\frac{n}{k} e}{\frac{n}{k^2} w + w_0} = \frac{n e}{\frac{n}{k} w + k w_0} . \qquad (56\text{d})$$

Für einen bestimmten Wert von k nähert sich auch dieses i mit wachsendem n einer endlichen Grenze, nämlich

$$i_\infty = \frac{k e}{w} .$$

[1]) F. Auerbach, Elektrot. Ztschr. 8. 66. 1887.

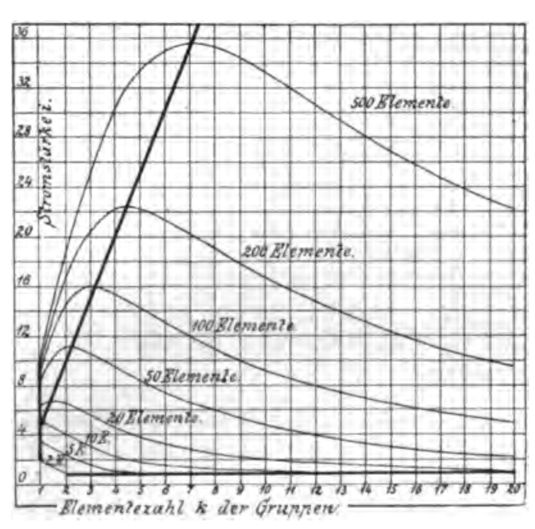
Anders jedoch, wenn man sich nunmehr die Frage stellt, wie man k wählen müsse, um bei gegebenen Werten von n, w und w_0 das Maximum J von i zu erzielen. Durch Differentiation findet man hierfür:

$$k_{max} = \sqrt{n \cdot \frac{w}{w_o}} \tag{56.e}$$

wofür man natürlich, wenn es ein Bruch ist, die nächste ganze Zahl zu setzen hat, und als zugehöriges J:

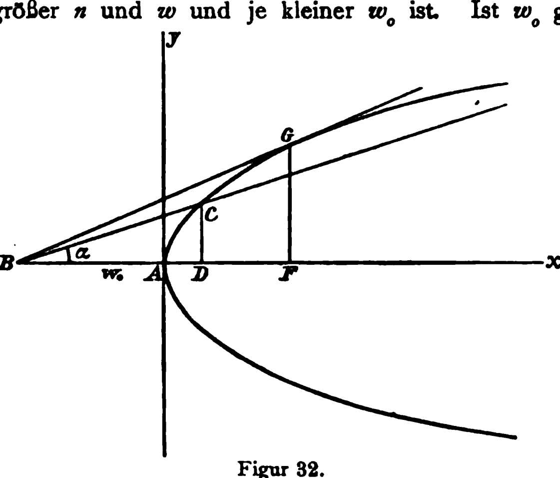
$$J = \frac{\frac{n}{k_{max}} \cdot e}{w_o + w_o} = \frac{e}{2}\sqrt{\frac{n}{w \cdot w_o}} \tag{56 f}$$

Der erste dieser Ausdrücke, der von POGGENDORFF[1]) herzurühren scheint, zeigt, daß man, um das Maximum von i zu erzielen, den inneren Widerstand (soweit das bei der Unteilbarkeit der Einzelelemente durchführbar ist) gleich dem äußeren machen muß. Die zweite Formel zeigt, daß durch diese gemischte Schaltung sich das erreichen läßt, was weder die reine Serien- noch die reine Parallelschaltung erlaubt: mit gehöriger Steigerung der Anzahl der Elemente auch die Stromstärke beliebig zu steigern. Der Grad der Steigerung wird allerdings der sein, daß man die Zahl der Elemente im quadratischen Verhältnis steigern muß, um die Stromstärke linear wachsen zu lassen; das betrifft aber nicht die prinzipielle, sondern nur die ökonomische Seite der Frage, von der gleich noch die Rede sein wird.



Figur 31.

Die Zahl der Elemente, die man in einer Gruppe zu vereinigen hat, ist, wie man sieht, desto größer, je größer n und w und je kleiner w_o ist. Ist w_o größer als $nw/2$, so bleibt die reine Serienschaltung am günstigsten; je kleiner aber, von diesem Werte ausgehend, w_o wird, desto größer wird k. Ein anschauliches Bild der Verhältnisse gibt Figur 31, wobei $e = 1$, $w = 0{,}1$ und $w_o = 1$ angenommen wurde; die schwachen Kurven zeigen, für verschiedene n, die Stromstärke i als Funktion von k, die drei starken Kurven zeigen die Steigerung von i mit n für



Figur 32.

[1]) J. C. POGGENDORFF, Pogg. Ann. 55. 47. 1842.



die drei Fälle der Serien-, Parallel- und Maximalschaltung: für die Parallelschaltung ist sie am kleinsten, für die Maximalschaltung bei weitem am größten.

Eine zeichnerische Darstellung des POGGENDORFF schen Satzes hat GRAWINKEL[1]) gegeben: Figur 32. Ist nämlich x der Widerstand der Elementekombination im ganzen, y deren elektromotorische Kraft, w der Einzelwiderstand und n die Anzahl, so ist ohne äußeren Widerstand

$$y^2 = \frac{n x}{w} \quad .$$

Dies gibt eine Parabel mit n/w als Parameter, x als Abszisse und y als Ordinate. Verlängert man nun deren Achse von A bis B, nämlich um den äußeren Widerstand w_0, und zieht man eine Sekante BC, so ist

$$i = \frac{CD}{BD} = \operatorname{tg} \alpha \quad ;$$

der Strom wird also am stärksten für die Tangente BG. Für diese ist aber bekanntlich $AB = AF$, d. h. es ist in diesem Falle der äußere Widerstand gleich dem innern.

ZETLIN[2]) betrachtet unter anderem vergleichend die beiden Fälle, wo p Gruppen zu je q Elementen oder umgekehrt q Gruppen zu je p Elementen gebildet werden; es ist dann:

$$i = \frac{p g e}{p w + q w_0}, \quad i' = \frac{p g e}{q w + p w_0} \quad ,$$

und daraus ergibt sich als Verhältnis des äußeren zum inneren Widerstande:

$$v = \frac{w_0}{w} = \frac{p i - q i'}{p i' - q i} \quad .$$

Für die Praxis ist die Frage besonders wichtig, wie man die Elemente schalten muß, um sie möglichst auszunützen, um also möglichst ökonomisch mit ihnen zu arbeiten; dieses Problem ist u. a. von WEINHOLD[3]) und HANDL[4]) bearbeitet worden. Der Wirkungsgrad eines Elementes (auch Güteverhältnis oder Nutzeffekt genannt), d. h. das Verhältnis der verwendbaren zur ganzen aufgewandten Arbeit, ist gleich dem Verhältnis der Polspannung zur ganzen elektromotorischen Kraft, also auch gleich dem Verhältnis des äußeren zum ganzen Widerstande:

$$g = \frac{p}{e} = \frac{w_0}{w + w_0} \quad ; \tag{57}$$

in dem Falle der gemischten Schaltung also

$$g = \frac{w_0}{\frac{n w}{k^2} + w_0} \quad ; \tag{57a}$$

der Wirkungsgrad wird also am größten, nämlich

[1]) GRAWINKEL, Lum. électr. 33. 136. 1889.
[2]) ZETLIN, J. d. russ. phys.-chem. Ges. 20. 29. 1888.
[3]) A. WEINHOLD, Elektrot. Ztschr. 8. 124. 1887.
[4]) HANDL, Ztschr. f. Elektrot. 5. 346. 1887.

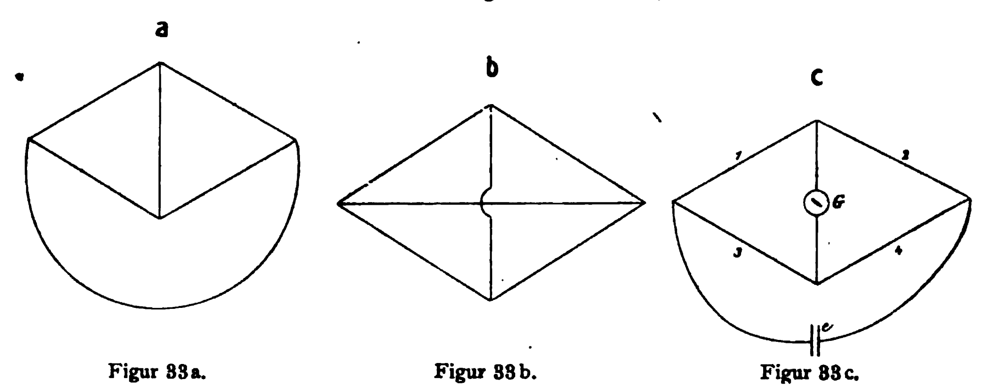
$$g = \frac{w_0}{\frac{w}{n} + w_0} \tag{57b}$$

bei der reinen Parallelschaltung ($k = n$); während die Maximalschaltung wegen der beiden gleichen Glieder des Nenners nur den Wirkungsgrad $^1/_2$ oder $50^0/_0$ besitzt, kann der Wirkungsgrad der reinen Parallelschaltung beliebig nahe an 1 gebracht werden, und zwar desto leichter, je größer die Zahl der Elemente ist. Hat man z. B. $w = 0{,}2$ und $w_0 = 0{,}1$, so ist der Wirkungsgrad

für $n =$	1	2	3	5	10	50	100
$g =$	33	50	60	71	83	96	$98^0/_0$

Ausführlicheres hierüber findet man in den praktischen Handbüchern über die galvanischen Elemente usw., z. B. in dem Buche von KOLLERT.[1])

18. Meßbrücken. Die Stromverzweigungen finden, von anderem abgesehen, zwei besonders wichtige Anwendungen: in der Meßkunde und in der Technik der Verteilung elektrischer Energie. In der Meßkunde spielt die Hauptrolle diejenige Anordnung, bei der zu den eigentlichen Zweigen noch sogenannte Brücken hinzukommen, z. B. in dem einfachsten Falle, wo sich der Hauptstrom auf einer gewissen Strecke in zwei Parallelströme spaltet, eine Verbindungsstrecke zwischen irgend zwei Punkten der Paralleldrähte; durch diese Brücke fließt dann natürlich im allgemeinen ebenfalls ein bestimmter Strom. Der Name Brücke wird dann von dem oder den Verbindungsdrähten übertragen auf das ganze System, dem sie angehören. Im typischen Falle entstehen auf diese Weise sechs Leiterstücke, nämlich der Hauptdraht, die Brücke und die vier Stücke, in die die beiden Paralleldrähte durch die Brücke geteilt werden; man hat es somit mit einem Viereck und seinen beiden Diagonalen zu tun, wie das in verschiedener



Figur 33a. Figur 33b. Figur 33c.

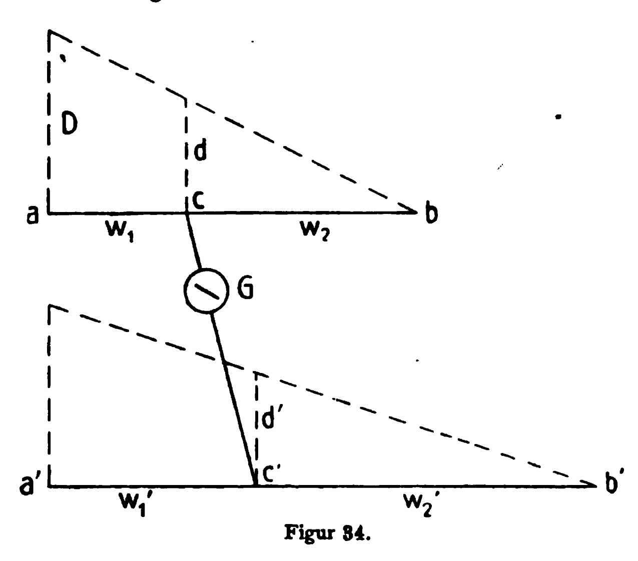
Linienführung in den Figuren 33a und b veranschaulicht ist; im ersten Falle ist der Hauptdraht außen, im zweiten sind beide Diagonalen innen geführt, die Nichtkreuzung dieser beiden Strecken ist durch den kleinen Bogen der einen Linie gekennzeichnet.

Der einfachste, aber außerordentlich verwendbare Spezialfall ist der der WHEATSTONEschen Brücke;[2]) hier befindet sich eine elektromotorische Kraft nur in dem Hauptzweige, Figur 33c; in der anderen Diagonale ist ein Stromanzeiger schematisch eingezeichnet. Es läßt sich nämlich sofort einsehen, daß, wenn die vier Widerstände der Viereckseiten 1, 2, 3 und 4, in Proportion stehen, in der

[1]) J. KOLLERT, Die galvanischen usw. Stromquellen, Leipzig 1900, p. 9.
[2]) CH. WHEATSTONE, Pogg. Ann. 62. 499. 1844.

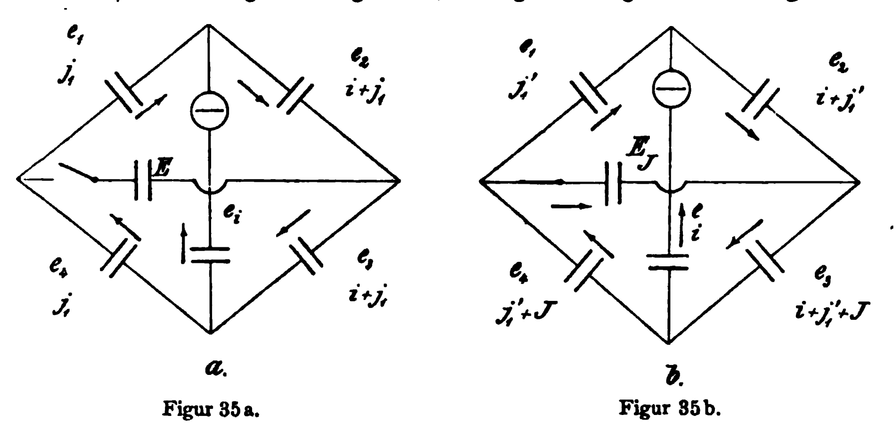


Meßbrücke kein Strom fließt. Statt durch Rechnung kann man den Beweis wieder graphisch führen; sind nämlich in Figur 34 ab und $a'b'$ die beiden Paralleldrähte, die bei aa' und bei bb' zusammentreffen und bei cc' überbrückt sind, und ist der Überschuß des Potentials am Anfang gegenüber dem Werte am Ende gleich D, so ist, wennsich $w_1 : w_2 = w'_1 : w'_2$ verhält (in der Figur wie 3 : 5), offenbar auch $d = d'$, und folglich zu einem Strome in der Brücke kein Anlaß vorhanden.



Figur 34.

Der allgemeinste Fall, wo sich in jedem der sechs Zweige eine elektromotorische Kraft befindet, ist von Frölich [1]) näher untersucht worden; man betrachte die Figuren 35a und b. Die elektromotorischen Kräfte in den vier Seiten des Vierecks seien e_1, e_2, e_3, e_4; die Kraft in der einen Diagonale (der horizontal gezeichneten), die in Figur 35a geöffnet, in Figur 35b geschlossen angenommen



Figur 35a. Figur 35b.

ist, sei E, die elektromotorische Kraft in der andern Diagonale, die die Brücke vorstellt und daher ein Galvanometer enthält, sei e; entsprechend seien die Widerstände w_1, w_2, w_3, w_4, W, w; ferner seien die Stromstärken im Falle der Figur 35a: j_1, $i + j_1$, $i + j_1$, j_1, 0, i, dagegen im zweiten Falle: j'_1, $i + j'_1$, $i + j'_1 + J$, $j'_1 + J$, J, i. Die Widerstände sollen also so gewählt sein, daß das Öffnen oder Schließen der einen Diagonale die Stromstärke in der anderen nicht ändert; die Notwendigkeit der übrigen gemachten Annahmen sieht man ebenfalls leicht ein; die Richtungen sind durch die Pfeile bestimmt. Unter diesen Umständen gelten die folgenden vier Gleichungen:

$$e_1 - e + e_4 = j_1 w_1 - iw + j_1 w_4 = j'_1 w_1 - iw + (j'_1 + J) w_4$$

$$e_2 + e_3 + e = (i + j_1) w_2 + (i + j_1) w_3 + iw = (i + j'_1) w_2 + (i + j'_1 + J) w_3 + iw;$$

[1]) O. Frölich, Wied. Ann. 30. 156. 1887.

daraus folgt zunächst:

$$\left.\begin{aligned}(j_1 - j'_1)\cdot(w_1 + w_4) &= J w_4 \\ (j_1 - j'_1)\cdot(w_2 + w_3) &= J w_3\end{aligned}\right\} \quad (58)$$

und hieraus schließlich:

$$w_1 : w_2 = w_3 : w_4 \quad . \quad (59)$$

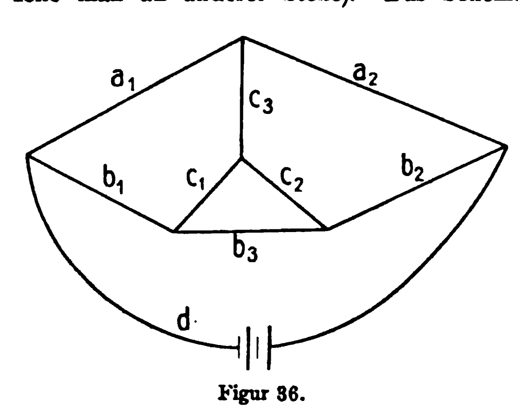
Wenn also in der allgemeinen Brücke die Widerstände der vier Seiten in Proportion stehen, so bleibt beim Schließen und Öffnen der einen Diagonale die Stromstärke in der anderen ungeändert. Nach ROSÉN[1]) kann man diesen Satz noch folgendermaßen verallgemeinern: Wenn eine gewisse Beziehung zwischen den Widerständen in einem willkürlichen Leiternetze besteht und eine elektromotorische Kraft in einem gewissen Leiter A keinen Strom in einem gewissen anderen Leiter B verursacht, so bleibt, wenn man elektromotorische Kräfte beliebig in dem Netze anbringt und dieselbe Beziehung zwischen den Widerständen erfüllt ist, die Stromstärke in B die gleiche, mag die Leitung A geschlossen oder unterbrochen sein.

Daß die obige Proportion, wenn sie für die einfache WHEATSTONEsche Brücke richtig ist, auch für die allgemeine FRÖLICHsche Brücke gelten muß, folgt übrigens einfach aus dem Prinzip der Superposition, wie auch KALISCHER[2]) noch besonders nachgewiesen hat. Dabei ergibt sich zugleich als Stromstärke in der Brücke:

$$i = \frac{e(w_1 + w_2 + w_3 + w_4) - (e_1 + e_4)(w_2 + w_3) + (e_2 + e_3)(w_1 + w_4)}{w(w_1 + w_2 + w_3 + w_4) + (w_1 + w_4)\cdot(w_2 + w_3)} \quad ; \quad (59\,a)$$

wie man sieht, kommen e und w hier gar nicht vor; der Beitrag des ersten Diagonalzweiges zum Brückenstrom ist also null.

Bisher wurden Brücken mit vier Eckpunkten betrachtet. Eine kompliziertere Konfiguration, nämlich eine solche mit sechs Kreuzungspunkten, bildet die THOMSONsche Brücke[3]) (über ihre Verwendung zur Messung kleiner Widerstände sehe man an anderer Stelle). Das Schema dieser Brücke läßt sich sehr verschieden zeichnen, z. B. in der Form der Figur 36, in der man erkennt, daß sie aus der WHEATSTONEschen hervorgeht, indem der eine der beiden Abzweigungspunkte für die eigentliche Brücke zu einem Dreieck erweitert wird; aus den vier Kreuzungspunkten werden dadurch sechs, aus den sechs Seiten werden deren neun.



Figur 36.

Befindet sich nun das Element im Zweige d (die übrigen Zweige sollen keine Kraft enthalten), so kann man das N des THOMSONschen Netzes nach FEUSSNER (p. 68) leicht berechnen; es sei, als ein Beispiel für kompliziertere Konfigurationen, hier wiedergegeben:

---

[1]) ROSÉN, Oefvers. k. Vetensk. Ak. Förhandl. 1887, p. 203.
[2]) S. KALISCHER, Wied. Ann. **46**. 113. 1892.
[3]) Lord KELVIN (W. THOMSON), Phil. Mag. (4) **24**. 149. 1862.

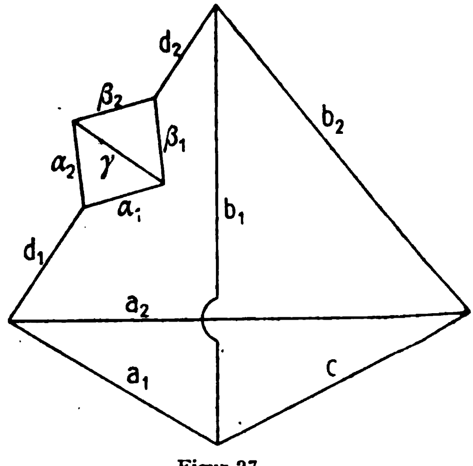
$$\left.\begin{aligned} N = &(c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3) \cdot [(a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + b_3) d + (a_1 + a_2)(b_1 + b_2 + b_3)] \\ &+ (c_1 + c_2 + b_3) \cdot (a_1 + b_1) \cdot (a_2 + b_2) d \\ &+ (c_1 + c_2)[a_1 a_2 (b_1 + b_2 + b_3) + b_1 b_2 (a_1 + a_2)] \\ &+ c_1 b_3 [(a_2 + b_2) d + (a_1 + a_2) b_2] + c_2 b_3 [(a_1 + b_1) d + (a_1 + a_2) b_1] \\ &+ c_3 b_3 [(a_1 + a_2 + b_1 + b_2) d + (a_1 + a_2) \cdot (b_1 + b_2)] \quad , \end{aligned}\right\} \quad (60)$$

und hieraus findet man dann N_d und schließlich als Zähler der Stromstärke in der Brücke c:

$$(b_1 a_2 - a_1 b_2) \cdot (c_1 + c_2 + b_3) + (c_1 a_2 - c_2 a_1) b_3 \quad . \qquad (60\text{a})$$

Macht man nun z. B. $b_1 : b_2 = a_1 : a_2$, so wird das erste Glied null; soll der ganze Strom in der Brücke null werden, so muß demnach auch das zweite Glied null werden, und das tritt nur ein, wenn auch die andere Proportion $c_1 : c_2 = a_1 : a_2$ erfüllt ist; die genannten sechs Abschnitte stehen also paarweise in Proportion.

Ein achtpunktiges Netz kommt u. a. vor bei der von Paalzow und Rubens[1]) angegebenen Methode zur bolometrischen Messung von Wechselströmen; hier ist, wie Figur 37 andeutet, die eine Seite des Wheatstoneschen Vierecks in ihrem mittelsten Teile durch ein neues Viereck mit Brücke ersetzt. Die Formel für N für diesen Fall hat Feussner ebenfalls mitgeteilt; aus ihr kann man dann leicht die weitere Anwendung auf den Fall machen, daß auch auf der anderen Seite, inmitten von b_2, ein kleines Viereck eingeschoben ist.



Figur 37.

Von Interesse ist ferner der Vergleich zwischen den beiden Fällen, daß zwei Elemente das eine Mal gleichsinnig, also hintereinander, das andere Mal gegensinnig, also parallel miteinander geschaltet werden und in den Kreis irgendwo eine Brücke eingelegt wird. Der Widerstand des einen Zweiges, einschließlich des Elementes, sei w_1, der des anderen, ebenfalls einschließlich des Elementes, w_2, der der Brücke w; entsprechend seien die Stromstärken i_1, i_2, i. Dann findet man allgemein

im ersten Falle: — im zweiten Falle:

$$\left.\begin{aligned} i_1 &= \frac{e_1(w + w_2) + e_2 w}{w w_1 + w w_2 + w_1 w_2} & \qquad i_1 &= \frac{e_1(w + w_2) - e_2 w}{w w_1 + w w_2 + w_1 w_2} \\ i_2 &= \frac{e_2(w + w_1) + e_1 w}{w w_1 + w w_2 + w_1 w_2} & \qquad i_2 &= \frac{e_2(w + w_1) - e_1 w}{w w_1 + w w_2 + w_1 w_2} \\ i &= \frac{e_1 w_2 - e_2 w_1}{w w_1 + w w_2 + w_1 w_2} & \qquad i &= \frac{e_1 w_2 + e_2 w_1}{w w_1 + w w_2 + w_1 w_2} \end{aligned}\right\} \quad (61)$$

Der Brückenstrom wird also im ersten Falle verschwinden, wenn die Proportion $w_1 : w_2 = e_1 : e_2$ erfüllt ist; im zweiten Falle dagegen kann er überhaupt nicht

[1]) Paalzow u. Rubens, Wied. Ann. 37. 529. 1889.

null werden, wohl aber der Strom in demjenigen Zweige, welcher das schwächere Element e_1 enthält, und zwar, wenn die Proportion $w : w + w_2 = e_1 : e_2$ erfüllt ist.

Das Verhalten von Leiternetzen kann man auch, statt durch endliche Gleichungen, durch Variationsgleichungen charakterisieren, wie das namentlich DUFOUR[1]) vorgeschlagen hat. Werden nämlich in einem Netze mit beliebig verteilten elektromotorischen Kräften die Widerstände und die Kräfte geändert, so ist nach der Änderung im Vergleich mit dem Zustande vorher:

$$\Sigma \delta i = 0 \quad \text{und} \quad \Sigma w \delta i = 0 \quad . \qquad (62)$$

Diese Gleichungen lassen vielfache Anwendungen zu, es muß aber an einem Hinweise genügen.

BLAKESLEY[2]) nennt zwei Systeme elektromotorischer Kräfte äquivalent, wenn sie in jedem einzelnen Zweige eines beliebigen Netzes die gleiche Stromstärke erzeugen. Dies vorausgeschickt, beweist er folgenden Satz: Läßt man die in einem Netze vorhandenen elektromotorischen Kräfte sich längs der Zweige bewegen und, so oft ein Kreuzungspunkt überschritten wird, in jedem Zweige eine gleiche und gleichgerichtete Kraft auftreten, dann ist die Verteilung in jedem Momente äquivalent der in jedem anderen Momente. Auch hiervon lassen sich Anwendungen für bestimmte Zwecke machen.

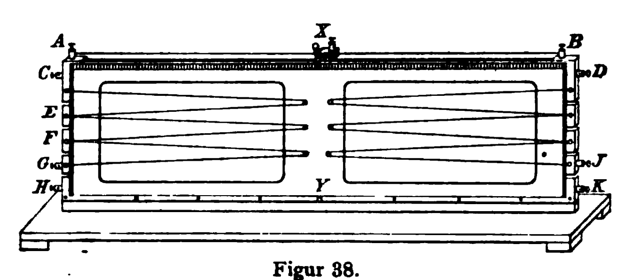
RÉVILLIOD[3]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die zweite KIRCHHOFFsche Regel $\Sigma(e - w i) = 0$ äquivalent ist mit der durch Integration aus ihr hervorgehenden Gleichung:

$$\Sigma(2 e i - w i^2) = \text{max.}$$

in Worten: die Ströme verzweigen sich derart, daß die doppelte Arbeit der Stromerzeuger, vermindert um die JOULEsche Stromwärme, ein Maximum wird.

JOCAVIELLO[4]) bestimmt die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür, daß beim stationären Zustand die Stromstärke von der Potentialdifferenz zweier Kreuzungspunkte des Netzes und damit auch von der elektromotorischen Kraft und dem Widerstande eines beliebigen Zweiges unabhängig ist. Die gefundene Bedingung läßt sich dann mit sinngemäßer Änderung auch auf die Mitwirkung veränderlicher elektromotorischer Kräfte ausdehnen. Weitere Betrachtungen über die Brücke von HEAVISIDE, MANCE, SCHWENDLER und WEBER[5]) können hier nur zitiert werden.

Für die verschiedenen in diesem Abschnitte betrachteten Fälle von Verzweigungen, Brücken und allgemeinen Netzen sind zahlreiche Modelle und Demonstrationsapparate konstruiert worden. Von den letzteren ist einer, der von OBERBECK[6]) herrührt, in Figur 38 wiedergegeben; seine Handhabung ist sehr einfach. AB ist ein Metalldraht, x ein beweglicher Kontakt, CG und DJ sind Drähte, die man nach Belieben



Figur 38.

[1]) DUFOUR, J. de phys. (3) 8. 165. 1899.
[2]) BLAKESLEY, Phil. Mag. (5) 37. 448. 1894.
[3]) RÉVILLIOD, C. R. 142. 151. 1906.
[4]) P. JOCAVIELLO, N. Cim. (5) 16. 446. 1908.
[5]) O. HEAVISIDE, Phil. Mag. (4) 45. 114. 1873. — MANCE, Proc. R. Soc. 1871. — SCHWENDLER, Pogg. Ann. 130. 574. 1867. — H. WEBER, Wied. Ann. 30. 638. 1887.
[6]) A. OBERBECK, Wied. Ann. 47. 498. 1892.

ganz oder nur teilweise einschalten kann. Einen anderen Apparat dieser Art hat GRIMSEHL[1]) beschrieben. Sehr eingehende Anweisungen zur Demonstration aller einschlägigen Sätze geben WIEDEMANN und EBERT[2]) in ihrem Praktikum. Was andererseits die Modelle betrifft, so sind sie zum kleineren Teile auf Mechanismen aufgebaut, zum größeren sind sie hydrodynamischen oder aerodynamischen Charakters, so die von GRIMSEHL,[3]) CLAUDE,[4]) SHAW,[5]) HALLOCK,[6]) SPIES,[7]) MÖLLER und SCHMIDT.[8]) Die Widerstände sind bei diesen Modellen entweder durch die Röhrenquerschnitte oder durch Hähne repräsentiert, welch letztere man mehr oder weniger öffnen kann; das Galvanometer ist z. B. bei SPIES durch ein erweitertes Rohrstück mit Schwimmer ersetzt. Bei dem aerodynamischen Modell von MÖLLER und SCHMIDT kreist ein Luftstrom in dem Röhrensystem, der Erzeuger ist eine zum Teil mit Wasser gefüllte Glasglocke, in der sich ein hohler Zinkzylinder auf- und abbewegen läßt; als Widerstände dienen mit Sand gefüllte U-Röhren; einfache Glasröhren mit Flüssigkeitsfäden dienen als Strommesser, zweimal rechtwinklig gebogene als Arbeitsmesser. Auf weiteres Eingehen auf dieses und verwandte, hierhergehörige Themen muß jedoch verzichtet werden.

19. Stromverteilung. Die zweite Anwendung der Formeln für die Stromstärke und den Widerstand verzweigter Leitungen bezieht sich auf die Verteilung der elektrischen Energie über mehr oder weniger ausgedehnte Gebiete. Auf den Zweck der Verteilung kommt es dabei fürs erste nicht wesentlich an; nur, um bestimmte Vorstellungen zu haben, nehmen wir an, daß es sich um Beleuchtung handle.

Zunächst sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden: die Reihenschaltung und die Parallelschaltung, mit beliebigen Zwischengliedern, bei denen Gruppen parallel geschalteter Lampen ihrerseits hintereinander geschaltet sind.

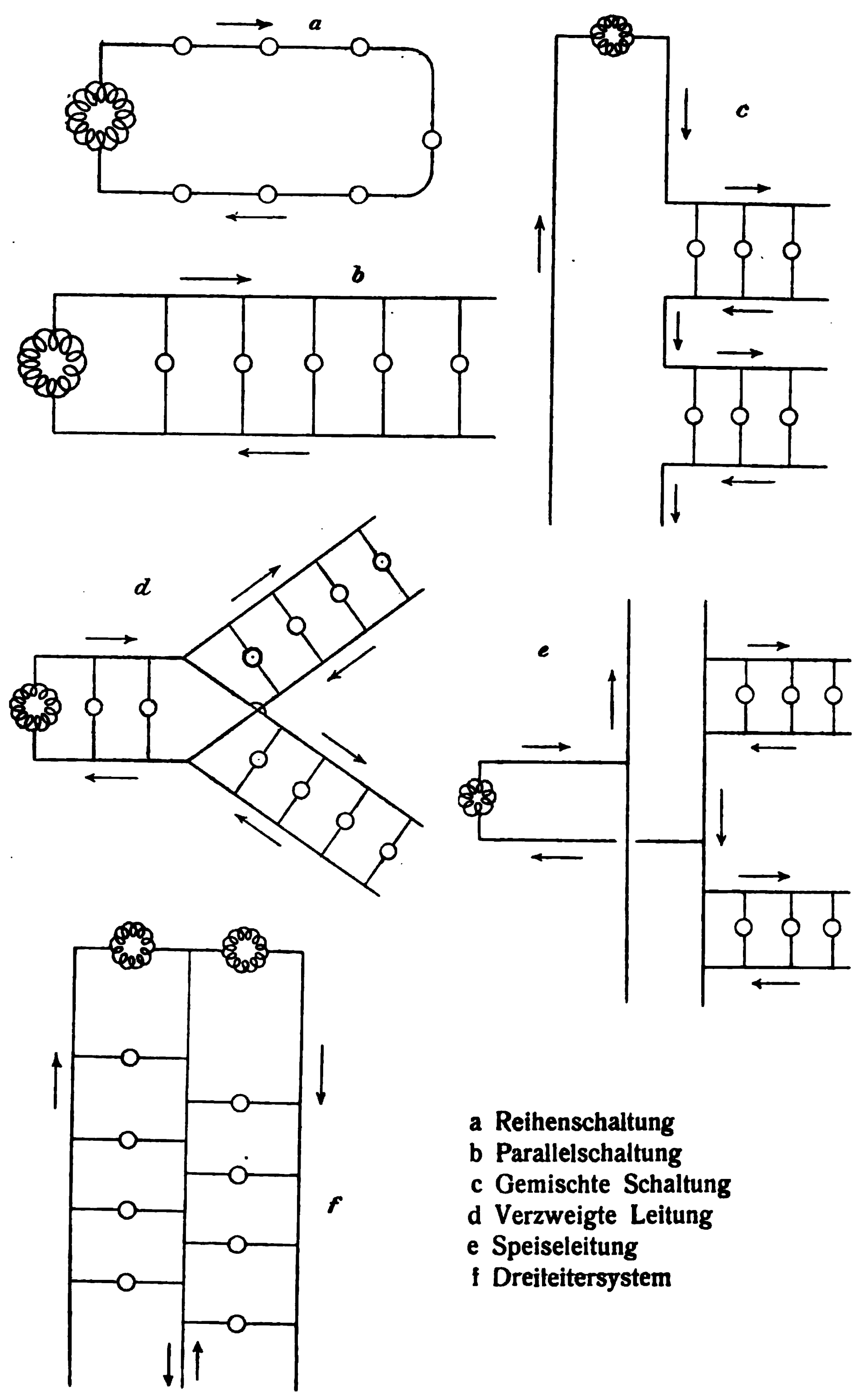
Bei der Reihen- oder Serienschaltung hat man es mit einer einzigen unverzweigten Leitung zu tun; der Betrieb muß daher mit konstanter Stromstärke erfolgen. Das System hat demgemäß den Vorzug sehr einfacher Anlage, dafür aber andererseits große Nachteile. Erstens ist die Regulierung der Stromstärke zwar im groben nicht schwierig; man muß aber bedenken, daß schon geringe Schwankungen unliebsame Folgen haben und daß daher eine sehr weitgehende Regulierung erforderlich ist. Zweitens muß, um die Forderung der Unabhängigkeit der Lampen voneinander zu erfüllen, jede von ihnen mit Kurzschluß versehen werden, der automatisch eintritt, wenn die Lampe versagt. Drittens aber, und das ist die Hauptsache, ist die Ökonomie des Systems sehr ungünstig, nämlich desto ungünstiger, je mehr die Belastung hinter der normalen zurückbleibt. Ist z. B. die Betriebsstromstärke 11 Ampere, die Zahl der Lampen 20 zu je 5 Volt, der Widerstand der Leitung 1 Ω, also das Spannungsgefälle in ihr 11 Volt, so ist der Spannungsabfall im ganzen System 111 Volt und die zu seiner Überwindung erforderliche Energie 1221 Watt, wovon 121 Watt, also 10 $^0/_0$, vergeudet werden; brennen nur 10 Lampen, so braucht man 671 Watt, von denen wiederum 121 Watt, diesmal also schon 18 $^0/_0$ vergeudet werden; und bei 5 brennenden Lampen steigt die Vergeudung schon auf über 30 $^0/_0$. Das Reihensystem eignet sich, wie man sieht, höchstens für regelmäßigen Dauer- und Vollbetrieb, und auch das nur für relativ kurze Gesamtleitung.

---

1) R. GRIMSEHL, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **3**. 294. 1890.
2) WIEDEMANN u. EBERT, Praktikum, 5. Aufl. 1904, p. 412.
3) R. GRIMSEHL, Progr. Kuxhaven 1894.
4) CLAUDE, Lum. électr. **51**. 459 u. 513. 1894.
5) SHAW, Proc. R. Soc. **47**. 462. 1889.
6) W. HALLOCK, Science **8**. 206. 1898.
7) P. SPIES, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **12**. 77. 1899.
8) MÖLLER u. SCHMIDT, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **12**. 259. 1899.

Bei der Parallelschaltung muß erstens die Erregungsspannung konstant bleiben (von einer einheitlichen Stromstärke ist ja hier nicht mehr die Rede); und das ist nur bei Nebenschluß- oder Verbundmaschinen, und zwar mittelst geeigneter Regulatoren, zu erreichen. Und zweitens müssen die beiden Leitungen, die Hin- und Rückleitung, so kleinen Widerstand erhalten, daß der durch sie erzeugte Spannungsabfall nur einen kleinen Bruchteil der zwischen den Lampenklemmen herrschenden Nutzspannung ausmacht; denn sonst würden sich die entfernteren Lampen unter anderen Bedingungen befinden wie die näheren, und es würde bei jeder Lampe die Spannung sich ändern, sobald andere Lampen ein- und ausgeschaltet werden. Ganz vermeiden lassen sich solche Differenzen von Lampe zu Lampe und solche Schwankungen bei einer und derselben Lampe natürlich nicht; sie dürfen aber den Betrag von etwa 2 % nicht übersteigen, und das läßt sich nur erreichen, wenn der Leitungswiderstand sich unterhalb einer bestimmten durch Lampenwiderstand usw. bedingten Grenze hält. Diese Forderung läßt sich nun offenbar nur bei Netzen von geringer Ausdehnung erfüllen; bei größeren Netzen würde dazu ein zu großer Metallaufwand erforderlich werden. Man muß daher statt eines einfachen Systems ein verzweigtes einrichten, und zwar entweder ein System gewöhnlicher Verzweigungen oder, wie es meist geschieht, das besondere System der Speiseleitungen; d. h. man führt zunächst von der Erregungsstelle aus nach einem oder mehreren Verteilungspunkten unverzweigte Leitungen, sorgt in diesen Verteilungspunkten für Regulierung der Spannung und führt erst von hier aus die Verteilungsleitungen durch, meist so, daß man sie zu einem geschlossenen Kreise verbindet. Bei derartigen Netzen werden freilich die KIRCHHOFFschen Formeln überaus verwickelt und für die Zwecke der Praxis fast unanwendbar; man hilft sich daher mit gewissen Annäherungsmethoden und mit einer Reihe von Kunstgriffen, unter denen die „Schnittmethode" von HERZOG und STARK erwähnt sein möge.

Das bisher skizzierte System der Parallelschaltung ist das Zweileitersystem; bei ihm gibt es, wie gesagt, eine Hinleitung und eine Rückleitung, wobei natürlich, wenn Verzweigungen stattfinden, sich jede der beiden Leitungen entsprechend verzweigt; alle Lampen liegen direkt zwischen den beiden Leitungen, und zwar im allgemeinen einzeln, in gewissen Fällen zu zweien und mehreren, jedoch immer so, daß die Gesamtspannung gleich der einer einzigen Normallampe ist. Diesem System steht nun das Dreileitersystem gegenüber. Die Erregung erfolgt hier durch zwei hintereinander geschaltete Maschinen (oder andere Generatoren), und zwar derart, daß die erste eine Hinleitung, die zweite eine Rückleitung für sich hat, während die Rückleitung der ersten zugleich die Hinleitung der zweiten ist; entsprechend sind auch je zwei Lampen, die an derselben Stelle (oder nicht weit voneinander) vom Mittelleiter nach links und rechts abgehen, hintereinander geschaltet. Mit Rücksicht auf die doppelte Erregungsspannung und den nur halben Strom vermindert sich durch diese Einrichtung der für das Spannungsgefälle erforderliche Querschnitt auf den vierten Teil, an Leitungsmetall sind demnach nur $^3/_8$ nötig, so daß eine Ersparnis von $^5/_8$ gleich 62,5 % eintritt; und das ist noch der ungünstigste Fall, nämlich der, wo der Querschnitt des Mittelleiters dem der Außenleiter gleich angenommen wird, was er nur zu sein braucht, wenn möglicherweise einmal alle Lampen der einen Hälfte und keine einzige der anderen brennen; in der Praxis darf man ihn meist sehr dünn nehmen, da er nur die Differenz der beiden Ströme des linken und des rechten Systems aufzunehmen hat und, falls auf beiden Seiten die gleiche Lampenzahl brennt, sogar überhaupt stromlos bleibt; die Ersparnis wird dann also sehr beträchtlich, und deshalb ist dieses System überwiegend im Gebrauch. An diesen Andeutungen, die durch die Figur 39a—f erläutert werden, muß es an dieser Stelle genügen; Ausführliches findet man in den Hand- und Lehrbüchern der Elektrotechnik und in den Spezialschriften über elektrische Verteilung und Leitungsanlagen.


a
b
c
d
e
f
a Reihenschaltung
b Parallelschaltung
c Gemischte Schaltung
d Verzweigte Leitung
e Speiseleitung
f Dreiteitersystem

Figur 39a— f.

IV. Flächenströme.

20. Der den linearen Leitern nächststehende Fall ist der der flächenhaften oder zweidimensionalen Leiter; natürlich ist auch hier gemeint, daß die dritte Dimension zwar vorhanden, aber sehr klein im Vergleich mit den beiden ersten und überdies überall gleich groß sei. Mit anderen Worten: man denke sich ein Linienstück von der kleinen Länge ε mit einem seiner Endpunkte über irgendeine geometrische Fläche nach allen Richtungen derart bewegt, daß es stets senkrecht zu dieser gerichtet bleibt; der andere Endpunkt beschreibt alsdann eine der ersten parallele Fläche; jene wird die „Oberfläche", diese die „Unterfläche" des Raumes, der unsere physische, stromleitende Fläche darstellt, und den man je nach seiner Gestalt mehr oder weniger passend als Fläche Platte, Scheibe oder Schale bezeichnen kann. Im allgemeinen werden die elektrischen Größen längs einer jener kleinen Linienstückchen variieren; die Änderungen werden aber nicht groß sein, und was für uns in Betracht kommt, ist lediglich der Mittelwert aus allen jenen Einzelwerten. Wird nun unserer Fläche Elektrizität zugeführt, so wird sie sich in bestimmter Weise über sie verbreiten und, wenn ein stationärer Zustand eintreten soll, irgendwo wieder aus der Fläche verschwinden müssen. Die Zuführungsstellen nennt man Quellen oder Anoden, die Verschwindungsstellen Senken oder Kathoden, beide zusammen Elektroden; sie können punktförmig oder linienförmig und überdies in beliebiger Anzahl vorhanden sein. In punktförmigen Elektroden wird das Potential logarithmisch unendlich, in linearen dagegen bleibt es endlich und nur seine Differentialquotienten auf beiden Seiten haben verschiedene Werte; alles das unter der Voraussetzung, daß das Potential in den Punkten der Fläche endlich werden soll. Als Konstanten treten zunächst ganz allgemein zwei auf: die Dicke ε der Fläche (die Länge des erzeugenden Linienstückchens) und die Leitfähigkeit λ des Materials; mit beiden, über die ganze Fläche konstanten Werten wird das Potential überall umgekehrt proportional. Im allgemeinen wird die Fläche gekrümmt sein; wir wollen aber den einfacheren Fall einer ebenen Fläche, der auch praktisch von großer Bedeutung ist, voranschicken.

Für eine ebene Fläche kann man einen Punkt durch seine rechtwinkligen Koordinaten x und y charakterisieren; von ihnen ist das Potential eine Funktion, und zwar eine durch die LAPLACEsche Gleichung [p. 9, Gleichung (7)] bestimmte. Diese nimmt aber hier die einfachere Form

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0 \tag{63}$$

an, sie wird also identisch mit der Differentialgleichung des logarithmischen Potentials; und das Problem selbst wird nach der rein mathematischen Seite identisch mit allen denen, die von derselben Gleichung abhängen; es seien hier nur erwähnt: das elektrostatische Verteilungsproblem, das Problem der freien Flüssigkeitsstrahlen in zwei Dimensionen und, für alle diese Zusammenhänge entscheidend, das Problem der konformen (winkeltreuen) Abbildung, von der wir auch hier ausgiebig Gebrauch machen werden.

Die obige Gleichung hat nämlich zur Lösung jede beliebige Funktion einer komplexen Variabeln, d. h. jede Funktion, in der x und y ausschließlich in der Verbindung $x + iy$ vorkommen, wo i die Wurzel aus der negativen Einheit ist; d. h. sie hat zur Lösung jede beliebige Funktion $\varphi(z)$, wo z die komplexe, aus x und y zusammengesetzte Koordinate ist. Natürlich muß man für die physikalische Anwendung von dieser, im allgemeinen ebenfalls komplexen Funktion den reellen Teil, der ebenfalls eine Lösung der Gleichung ist, loslösen

und erhält dann, indem man ihn gleich einer Serie von Konstanten setzt, die die Fläche erfüllende Schar von Linien gleichen Potentials, die man der Kürze halber bildlich als Niveaulinien bezeichnen kann; strenggenommen sind es die Durchschnitte der Niveauflächen mit der Oberfläche bzw. Unterfläche unserer Platte. Aber auch der imaginäre Teil der komplexen Lösung hat eine einfache und wichtige Bedeutung; schreibt man nämlich die ganze Lösung

$$U = V + iW \quad , \tag{64}$$

so erfüllen V und W nicht bloß jedes für sich die Grundgleichung, sondern auch beide zusammen die Differentialgleichung

$$\frac{\partial V}{\partial x} \cdot \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} \cdot \frac{\partial W}{\partial y} = 0 \quad , \tag{65}$$

und diese sagt aus, daß die beiden Linienscharen $V =$ konst. und $W =$ konst. aufeinander senkrecht stehen; daraus folgt aber, daß die letzteren Linien die Stromlinien sind, d. h. die Linien, die in jedem ihrer Punkte die Richtung der dortigen elektrischen Strömung angeben; mit Rücksicht auf den stationären Charakter der Strömung sind es hier zugleich geradezu die Bahnen der Elektrizität.

Zu den Niveaulinien und den Stromlinien tritt noch eine dritte, physikalisch nicht minder wichtige Linienschar. Sie betrifft zunächst die an irgendeiner Stelle wirksame elektrische Kraft, also die Größe:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 \quad ;$$

mit dieser Kraft ist aber, wie wir wissen (vgl. p. 19) die in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts fließende Elektrizitätsmenge proportional; eine Größe, die man als Stromdichte bezeichnet. Es folgt daraus, daß die Linien

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 = \text{konst.} \tag{66}$$

die Linien gleicher Stromdichte sein werden; von den Niveaulinien und den Stromlinien sind sie wesentlich verschieden und schneiden sie im allgemeinen unter schiefen Winkeln.

Die Laplacesche Gleichung gilt, wie schon aus ihrer Äquivalenz mit der Gleichung:

$$\int ds \frac{\partial V}{\partial n} = 0 \tag{67}$$

hervorgeht, in der ds das Element einer geschlossenen Linie und n seine nach innen gerichtete Normale ist, nur unter der Voraussetzung, daß im Innern dieser Linie, d. h. an dem Orte, für den die Grundgleichung aufgestellt ist, keine Quelle oder Senke sich befindet. Ist das der Fall, so wird das Linienintegral nicht null, sondern gleich der „Ergiebigkeit" der Quelle (bzw. Senke), d. h. gleich der in der Zeiteinheit durch sie der Platte zugeführte bzw. entzogene Elektrizitätsmenge E, nur muß man das Linienintegral noch mit der Dicke und der Leitfähigkeit multiplizieren:

$$\varepsilon \lambda \int ds \frac{\partial V}{\partial n} = E \quad ; \tag{68}$$

für die Quellen ist E positiv, für die Senken negativ; und, so viele Quellen und Senken auch vorhanden sein mögen, es muß, um Stauung zu vermeiden, stets die algebraische Summe aller E null sein:

$$\Sigma E = 0 \quad . \tag{68a}$$

Ist die Fläche nicht unbegrenzt, sondern durch einen Rand begrenzt, so muß für diesen die besondere Bedingung gelten, daß er aus Stromlinien gebildet ist; denn Elektrizität soll durch ihn weder ein- noch austreten; die Niveaulinien müssen ihn also sämtlich senkrecht schneiden, und es muß die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{\partial V}{\partial n} = 0 \quad . \tag{69}$$

Durch diese drei Grundgleichungen ist das Potential für jeden bestimmten Fall eindeutig bestimmt, bis auf eine additive Konstante, die in jedem Falle direkt ermittelt werden kann, im übrigen aber hier nicht von Interesse ist.

Das vorliegende Problem ist zuerst von KIRCHHOFF [1]) theoretisch und experimentell gelöst worden; in der Anwendung hat er sich allerdings auf die einfachsten Fälle, nämlich auf die unbegrenzte Ebene, den Kreis und seine nächsten Abkömmlinge beschränkt. Seine Nachfolger, unter denen hier zunächst MAXWELL, CHWOLSON, FOSTER und LODGE [2]) genannt seien, haben dann die allgemeine Grundlegung anderweitig ausgestaltet und die ersten komplizierteren Spezialfälle entwickelt; von diesen letzteren ist dann bis auf den heutigen Tag eine große Anzahl der Lösung entgegengeführt worden, so daß an dieser Stelle eine Auswahl des wichtigeren erforderlich sein wird.

21. Der einfachste Fall ist der der unbegrenzten Ebene, die in einem ihrer Punkte eine Quelle von der Ergiebigkeit E besitzt. Hier setze man:

$$V + iW = \lg(x + iy) \tag{70}$$

und führe statt x und y die Polarkoordinaten r und ϑ ein; dann wird, von einem Faktor zunächst abgesehen, $V = \lg r$ und $W = \vartheta$; der Faktor von V aber ergibt sich aus der Elektrizitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch eine kleine, die Quelle umgebende Kreislinie hindurchtritt. Man erhält somit als Potential in einem von der Quelle um r entfernten Punkte:

$$V = -\frac{E}{2\pi\varepsilon\lambda} \lg r \quad . \tag{71}$$

Die zugehörige Senke ist der unendlich entfernte Kreis. Soll dieser Quelle, der Punkt im Endlichen aber Senke werden, so muß man das negative Zeichen durch das positive ersetzen. Die Niveaulinien sind, wie man sieht und von vornherein sagen konnte, konzentrische Kreise um die Quelle (bezw. Senke), die, wenn sie für gleiche Potentialdifferenzen gezeichnet werden, mit wachsendem r in geometrischer Progression immer weiter auseinanderrücken; die Stromlinien sind die Radien der Niveaukreise; man vergleiche die beistehende Figur 40, in der die Niveaulinien für $r = 1{,}00 \;\; 1{,}59 \;\; 2{,}52 \;\; 3{,}99$ gezeichnet sind, d. h für die Zahlen, deren Logarithmen sich wie $0:1:2:3$ verhalten; die inneren sind, weil zu eng beieinander, unterdrückt. Die Linien gleicher Stromdichte sind natürlich ebenfalls

[1]) G. KIRCHHOFF, Pogg. Ann. **64**. 497. 1845; Ges. Abhandl., p. 1.

[2]) J. CLERK MAXWELL, Cambr. Phil. Trans. **10**. 27. 1856; Scient. Papers **1**. 155. — O. CHWOLSON, Ztschr. f. Math. u. Phys. **23**. 47. 1878. — C. FOSTER und O. J. LODGE, Phil. Mag. (4) **49**. 385 u. 453; **50**. 475. 1875.

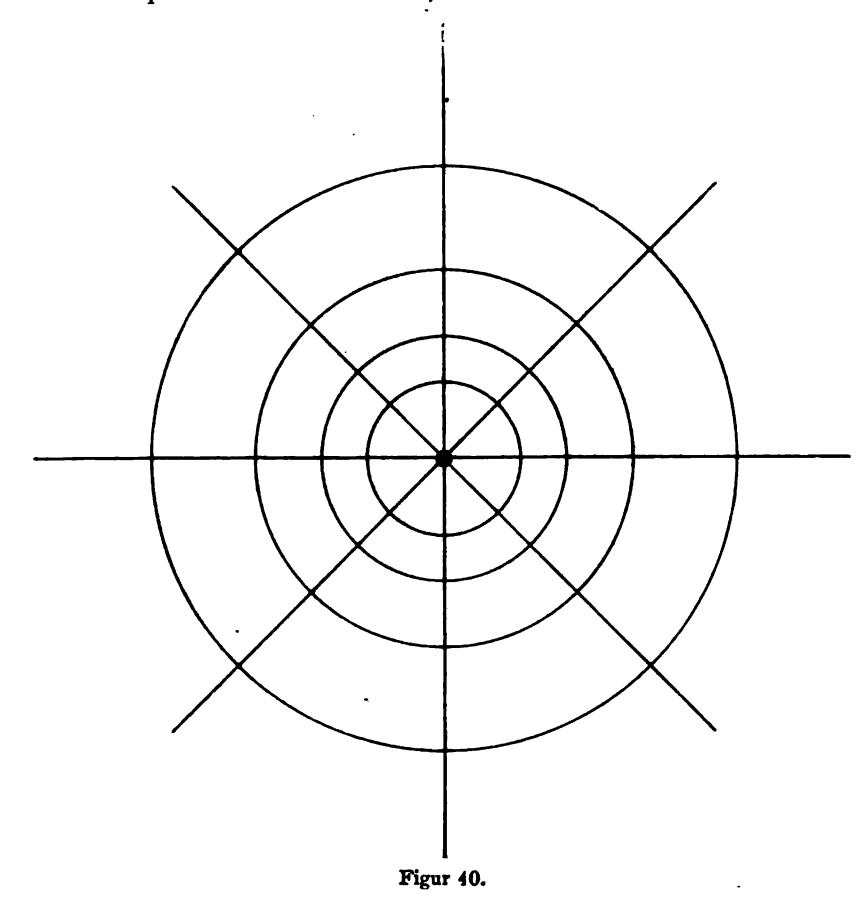
Kreise, wie die Niveaulinien; aber das Gesetz ihrer Aufeinanderfolge ist ein anderes; es ist nämlich die Stromdichte

$$\varrho = \frac{i}{2\pi r} \quad , \tag{71a}$$

also umgekehrt proportional mit dem Abstande von der Quelle. Was endlich den Widerstand des Ringstreifens zwischen den Radien r und r' betrifft, so ist er

$$w = \frac{1}{2\pi\varepsilon\lambda} \lg \frac{r'}{r} \quad , \tag{71b}$$

er ist also gleich groß für alle Ringe, deren Rändern gleiche Differenzen des Potentials entsprechen — ein Resultat, das aus dem Ohmschen Gesetze direkt



Figur 40.

hätte abgeleitet werden können. Im übrigen wird auf die Widerstandsverhältnisse im nächsten Abschnitte eingegangen werden.

Von dem somit gelösten Falle kommt man ohne weiteres zu einer Reihe weiterer durch ein Verfahren, dessen Berechtigung unmittelbar einleuchtet. Es besteht darin, aus dem Strömungsfelde ein beliebiges Stück herauszuschneiden und als neues Feld zu betrachten, das nur die eine Eigenschaft haben muß, überall durch Stromlinien begrenzt zu sein. Ein Schnitt in irgendwelcher andern Weise würde selbstverständlich alle Strömungs- und Verteilungsverhältnisse von Grund aus umgestalten; ein Schnitt längs einer Stromlinie aber kann gar keinen Einfluß haben,

weil doch keine Elektrizität durch die Linie hindurchtritt und folglich die Vorgänge auf der einen Seite von denen auf der anderen völlig unabhängig sind (von einer Reibung oder etwas ähnlichem, was eine derartige Beziehung liefern würde, wird hier, der Erfahrung entsprechend, abgesehen). Im vorliegenden Falle kann man die Schnitte längs zweier beliebigen Radien führen; wählt man zwei solche, die zusammen eine Gerade bilden, so kommt man zu dem Falle der unendlichen Halbebene mit der Quelle in einem beliebigen Punkte des Randes, und das Potential ist hier, da die Integration um die Quelle herum sich nur über einen Halbkreis erstreckt:

$$V = \frac{E}{\pi \varepsilon \lambda} \lg r \quad , \tag{71c}$$

also doppelt so groß wie im vorigen Falle. Im allgemeinen Falle werden die beiden Schnittradien in der Quelle den Winkel ω miteinander bilden; alsdann kommt man auf den Fall eines unbegrenzten Kreissektors vom Zentriwinkel ω mit der Quelle im Zentrum (Scheitel); und das Potential ist:

$$V = \frac{E}{\omega \varepsilon \lambda} \lg r \quad . \tag{71d}$$

Physikalisch wichtiger ist natürlich der Fall, daß beide Elektroden in endlichen Punkten der unendlichen Ebene liegen. Man erhält nach dem Prinzip der Superposition die Lösung für diesen Fall, indem man die Koordinaten der beiden Elektroden, bezogen auf einen beliebigen Anfangspunkt, einführt, die komplexe Kombination der Quellenkoordinaten in den Nenner, die der Senkenkoordinaten in den Zähler setzt und von diesem Bruche den Logarithmus nimmt; d. h. es wird, wenn $a_1 b_1$ die Koordinaten der Quelle, $a_2 b_2$ die der Senke sind:

$$V + i W = \lg \frac{(x - a_2) + i(y - b_2)}{(x - a_1) + i(y - b_1)} \quad . \tag{72}$$

Setzt man nun

$$x - a_1 = r_1 \cos \vartheta_1 \qquad y - b_1 = r_1 \sin \vartheta_1$$
$$x - a_2 = r_2 \cos \vartheta_2 \qquad y - b_2 = r_2 \sin \vartheta_2 \quad ,$$

d. h. führt man zweierlei Polarkoordinaten ein (von der Quelle und von der Senke aus), so wird, von dem konstanten Faktor abgesehen,

$$V = \lg \frac{r_2}{r_1} \qquad W = \vartheta_2 - \vartheta_1 \quad . \tag{73}$$

Die Bedeutung dieser Werte ist geometrisch leicht zu fassen. Legt man nämlich durch Quelle und Senke die Gerade 12, nimmt auf ihr irgendeinen Punkt p an, sucht auf ihrer Verlängerung den harmonischen Punkt q, so daß die Proportion

$$(1p):(2p) = (1q):(2q)$$

besteht; und beschreibt man nunmehr über pq als Durchmesser einen Kreis, Figur 41, so hat man für irgendeinen Punkt k des Kreises

$$r_1 : r_2 = (1p):(2p) = (1q):(2q)$$

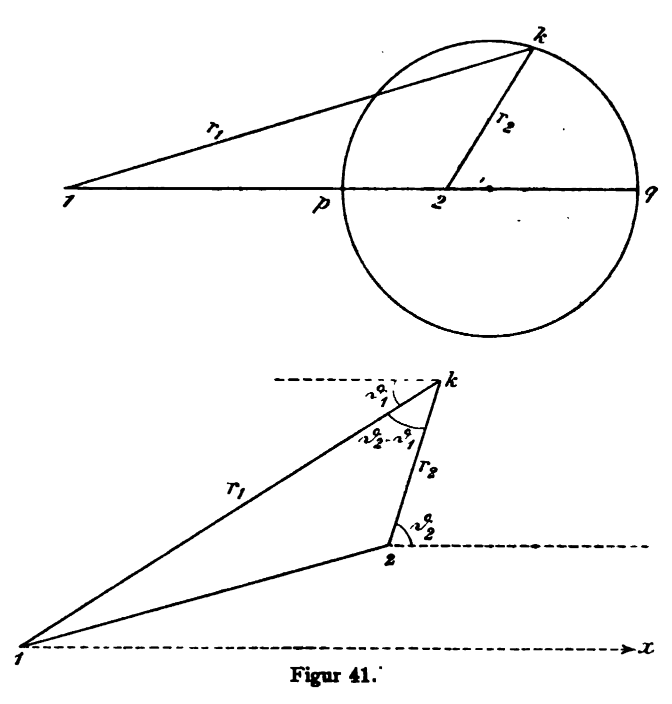
(in der Figur = 3 : 1), also unabhängig von der Lage des Punktes; der Kreis ist also eine Niveaulinie. Durch Variierung des Punktes p erhält man so die har-



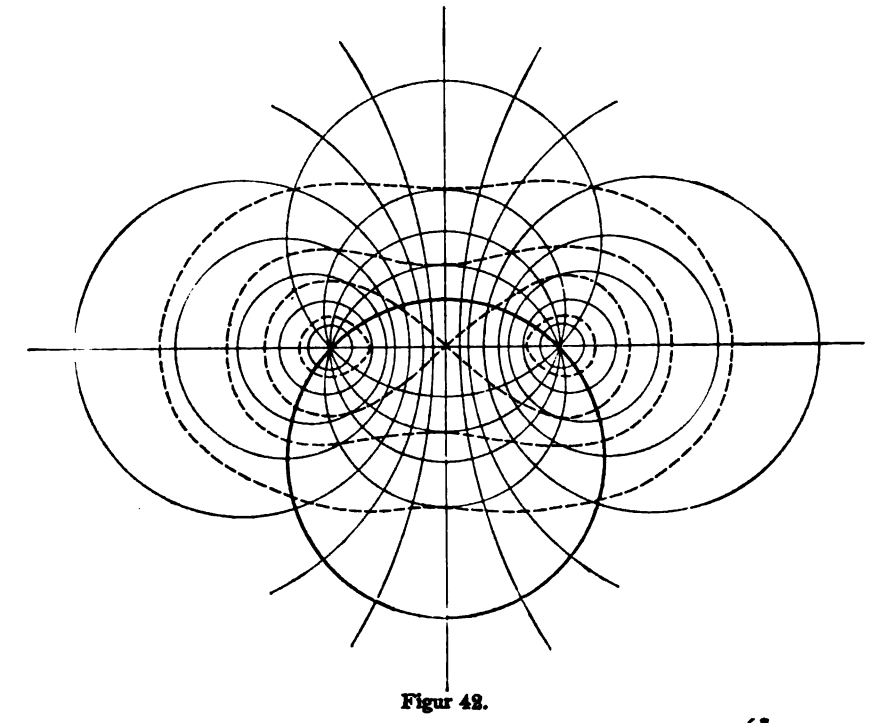
monische Schar der Niveaukreise. Die Stromlinien ihrerseits, also die Linien $\vartheta_2 - \vartheta_1 =$ konst. $= n\sigma$, sind ebenfalls Kreise und zwar, wie aus dem unteren Teile der Figur hervorgeht, alle durch 1 und 2 gelegten Kreise, dabei ist σ der Winkel zwischen zwei benachbarten, von der Quelle ausgehend gewählten Stromlinien und n eine der ganzen Zahlen. Die Schar dieser Kreise steht, wie man weiß, auf der ersten Schar überall senkrecht. Somit erhält man das Bild der Figur 42. In diese sind außerdem noch die Kurven gleicher Stromdichte eingezeichnet; es sind, wie man leicht findet, die Kurven

$$r_1 r_2 = \text{konst.}$$

d. h. es sind Lemniskaten mit den Elektroden als Brennpunkten; die Stromdichte ist mit dem Produkte der Abstände umgekehrt proportional; ein Teil dieser Kurven ist eiförmig und umschließt nur



Figur 41.



Figur 42.

die Quelle oder nur die Senke; eine Übergangsform ist achtförmig und hat im Mittelpunkte zwischen Quelle und Senke einen Doppelpunkt; alle weiteren umschließen beide Elektroden gemeinschaftlich.

Damit die Figur ein brauchbares Bild des Strömungsfeldes gebe, muß in jedem der drei Kurvensysteme dafür gesorgt werden, daß je zwei Nachbarn sich um denselben Wert der für dieses System charakteristischen Konstanten unterscheiden; dazu sind bestimmte Regeln für die Konstruktion der Kurven erforderlich. Für die Niveaukreise handelt es sich um die Lage der Zentren und um die Größe der Radien, oder, anders ausgedrückt, um die Abstände des Zentrums und des entferntesten Kreispunktes von der betreffenden Elektrode; jener Abstand ist, wenn d der Abstand beiden Elektroden voneinander und μ das für die Darstellung gewählte Verhältnis der Radien zweier aufeinanderfolgender, von einem einzigen Pole herrührenden Niveaukreise ist:

$$\frac{d}{\mu^2 - 1} \qquad \frac{d}{\mu^4 - 1} \qquad \cdots\cdots ,$$

dieser dagegen

$$\frac{d}{\mu - 1} \qquad \frac{d}{\mu^2 - 1} \qquad \frac{d}{\mu^3 - 1} \qquad \cdots\cdots ;$$

welchen Wert für μ man wählen wird, hängt von der gewünschten Reichhaltigkeit und im Zusammenhange damit von dem gewählten Maßstabe der Zeichnung ab. — Was die Stromlinien betrifft, so müssen nach dem obigen solche ausgewählt werden, für die von einem zum nächsten sich der Peripheriewinkel über den Elektroden um den gleichen Betrag ändert; das aber erreicht man, wenn man im Mittelpunkte zwischen beiden Elektroden nach beiden Seiten ein Lot errichtet und diesem sukzessive die Längen

$$0 \qquad \frac{d}{2}\,\mathrm{tg}\,\sigma \qquad \frac{d}{2}\,\mathrm{tg}\,2\sigma \qquad \cdots \frac{d}{2}\,\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \sigma\right) \qquad \frac{d}{2}\,\mathrm{tg}\,\frac{\pi}{2}$$

erteilt; es werden dann die von der Quelle ausgehenden Stromlinien dort die gleichen Winkel σ bilden. — Nicht so leicht ist die Konstruktion der Linien gleicher Stromdichte; in dieser Hinsicht ist auf die Ausführungen der geometrischen Lehrbücher, betreffend die Konstruktion von Lemniskaten, zu verweisen. — Was endlich den Widerstand des Flächenstückes zwischen zwei Niveaukreisen, charakterisiert durch die Elektrodenabstände $r_1\, r_2$ bzw. $r'_1\, r'_2$ betrifft, so ergibt sich:

$$W = \frac{1}{2\pi\varepsilon\lambda}\,\lg\frac{r'_1\, r_2}{r_1\, r'_2}\ ; \tag{73a}$$

statt dessen kann man auch den Elektrodenabstand d, die Abstände f_1 und f_2 der Kreiszentren vom Mittelpunkte zwischen den Elektroden sowie die Radien a_1 und a_2 der beiden Kreise einführen und erhält dann, je nachdem beide Kreise die Quelle, beide die Senke oder je einer die Quelle und die Senke umschließen:

$$\left.\begin{array}{ll} 1)\ W = \dfrac{1}{2\pi\varepsilon\lambda}\,\lg\dfrac{a_1(d+f_2)}{a_2(d+f_1)} & 2)\ W = \dfrac{1}{2\pi\varepsilon\lambda}\,\lg\dfrac{a_2(d+f_1)}{a_1(d+f_2)} \\ \multicolumn{2}{c}{3)\ W = \dfrac{1}{2\pi\varepsilon\lambda}\,\lg\dfrac{(d+f_1)(d+f_2)}{a_1\, a_2}\ ;} \end{array}\right\} \tag{73b}$$

im letzteren Falle wird, wenn die beiden Kreise gleiche Radien haben, das Flächenstück also symmetrisch ist, einfacher:

$$W = \frac{1}{\pi \varepsilon \lambda} \lg \frac{d + \sqrt{d^2 + a^2}}{a} \tag{73c}$$

und, wenn noch dazu der gemeinsame Radius klein gegen d ist:

$$W = \frac{1}{\pi \varepsilon \lambda} \lg \frac{2d}{a} \quad . \tag{73d}$$

Auch aus diesem Falle kann man wiederum eine ganze Anzahl neuer ableiten, indem man Teile der unendlichen Ebene, die durch Stromlinien begrenzt sind, herausschneidet. Es sind das die folgenden Fälle:

1) Die Kreisscheibe, mit Quelle und Senke in zwei gegenüberliegenden Punkten des Randes; alle drei Kurvensysteme sind hier symmetrisch zu beiden Koordinatenachsen.

2) Die Kreisscheibe mit zwei beliebigen Randpunkten als Quelle und Senke (vgl. die starke Linie in Figur 42), Figur 43; hier herrscht Symmetrie nur noch in bezug auf die auf der Elektrodenlinie in der Mitte errichtete Senkrechte.

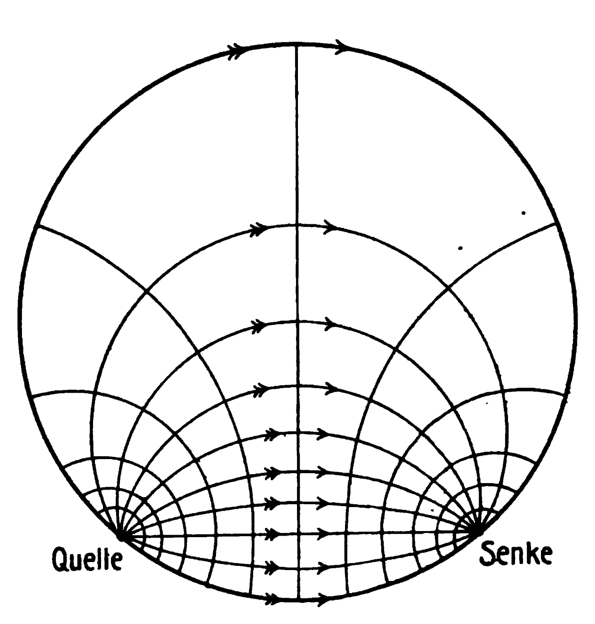
3) Die von zwei beliebigen Kreisbögen begrenzte Fläche (Linsendurchschnitt oder Mondphase), mit den Elektroden in den beiden Spitzen (Hörnern): Figur 44.

Ein weiterer, die unendliche Ebene betreffender Fall ist der zweier im Endlichen gelegener Quellen, während als Senke wieder wie im ersten Falle der unendliche Kreis dient. Die Niveaulinien sind hier die durch die Gleichung

$$r_1 r_2 = \mu^n \tag{74}$$

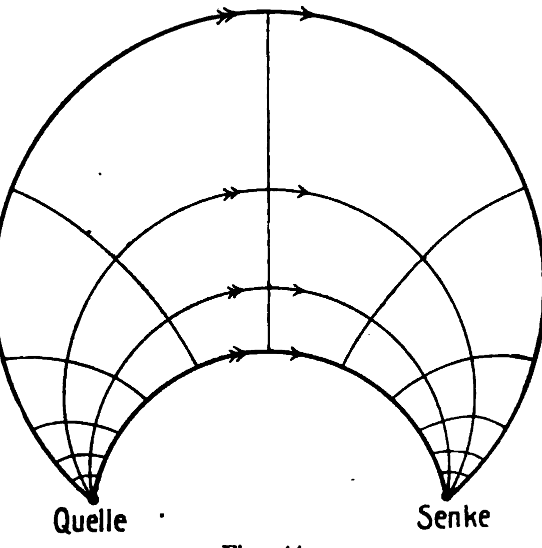
bestimmten Lemniskaten. Die Stromlinien haben die Gleichung

$$\left.\begin{array}{l}\vartheta_1 + \vartheta_2 = n\sigma \text{ oder } x^2 - y^2 \\ \quad - 2xy \cot n\sigma = d^2 \quad ,\end{array}\right\} \tag{74a}$$



$\sigma = 20°$, $\mu = \frac{5}{3}$.

Figur 43.



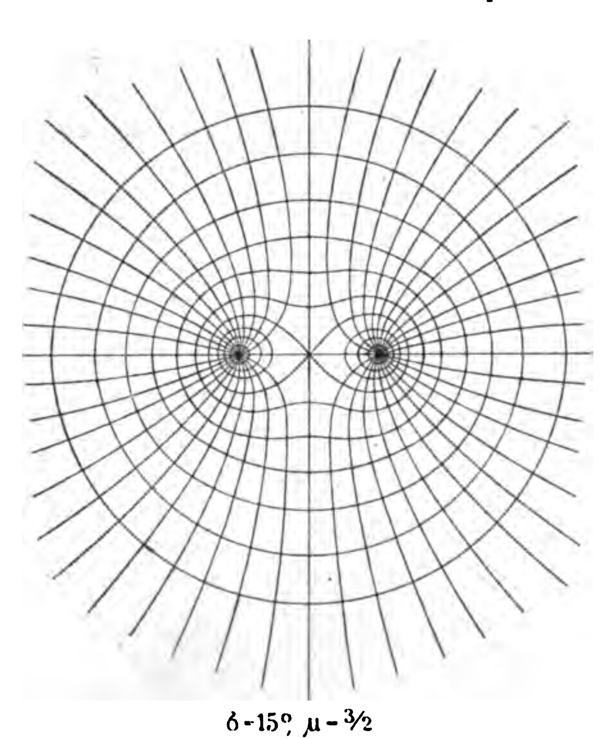
Figur 44.

die Achsen entsprechen dem Werte $n\sigma = \pi$, der Mittelpunkt ist ein Punkt ohne Strömung; es sind also gleichseitige Hyperbeln, man betrachte die Figur 45a. Die Stromdichte in einem vom Mittelpunkte um s entfernten Punkte ist

$$\frac{E}{\pi} \cdot \frac{s}{r_1 r_2}, \qquad (74\text{b})$$

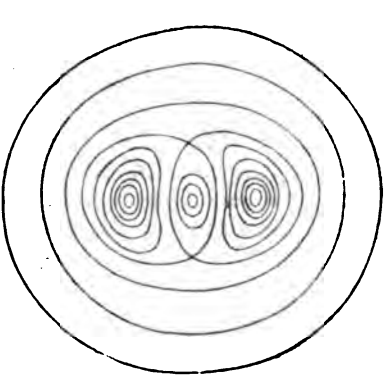
die Stromdichtekurven selbst sind in Figur 45b wiedergegeben.

In ähnlicher Weise kann man auch die Fälle behandeln, wo es sich um drei oder vier gleichnamige oder entgegengesetzte Elektroden handelt; es muß jedoch genügen, hier noch einen solchen Fall zu illustrieren:

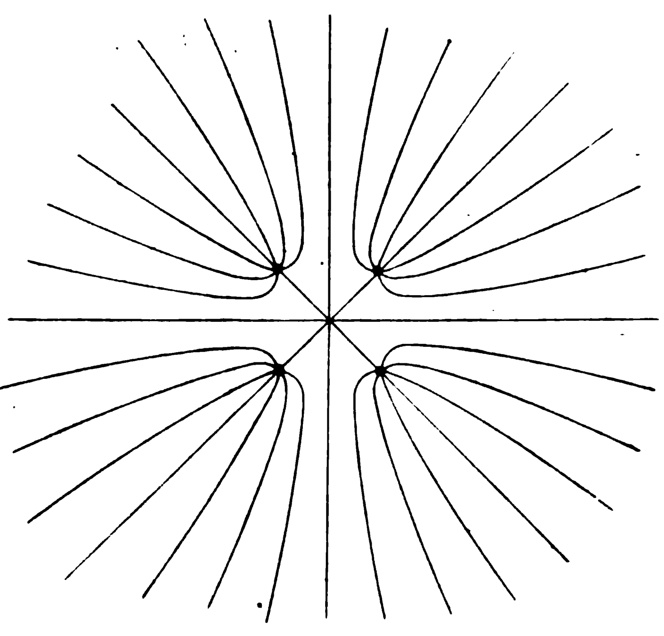


$\delta = 15°, \mu = 3/2$

Figur 45a.

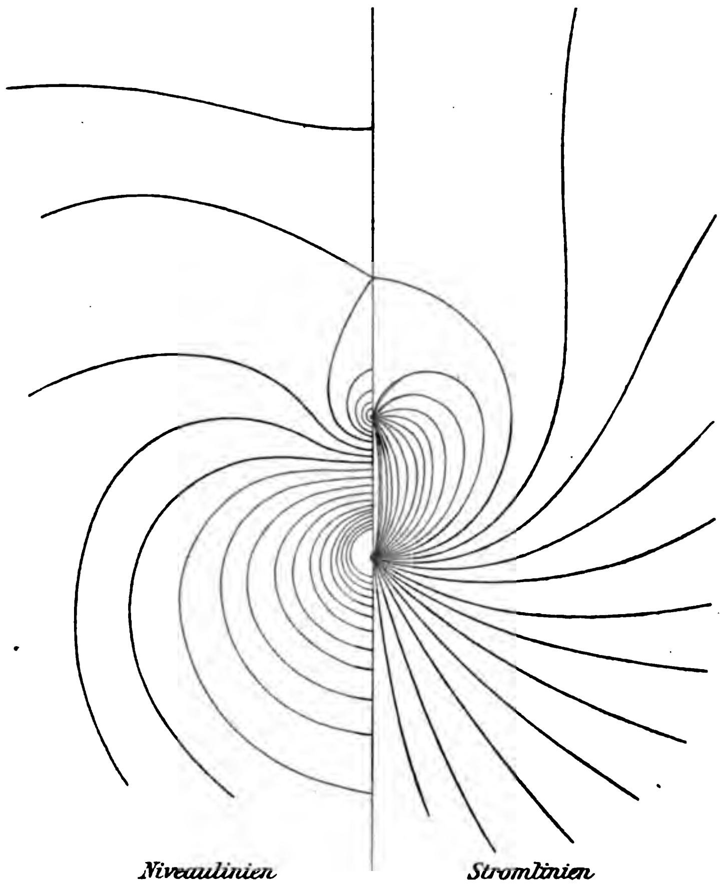


Figur 45b.



Figur 46.

durch Figur 46, die die Stromlinien für den Fall von vier gleichen Quellen (und der Senke in der Unendlichkeit) veranschaulicht. Bisher wurden alle Elektroden als mit gleicher Ergiebigkeit begabt angesehen; und für den Fall zweier Elektroden ist auch jede andere Möglichkeit ausgeschlossen. Nicht so für drei oder mehr Elektroden; hier kann die Bedingung, daß die algebraische Summe null sei, auch durch verschieden ergiebige Elektroden befriedigt werden. Als Beispiel diene die von FOSTER und LODGE herrührende Figur 47, die sich auf den Fall bezieht, daß in der Endlichkeit eine Quelle und eine halb so ergiebige Senke liegt, während die andere Hälfte



Figur 47.

der Elektrizität in die Unendlichkeit abfließt; der Deutlichkeit halber sind links nur die Niveaulinien, rechts nur die Stromlinien gezeichnet. Wie man sieht, läuft ein Teil der Stromlinien nach der Senke, der andere ins Unendliche; dazwischen liegt eine kreisförmige Stromlinie. Auch hier muß es an diesem einen Beispiele genügen.

Dagegen muß nun noch der allgemeine Fall beliebig vieler im Endlichen gelegener Elektroden kurz betrachtet werden; die allgemeine Theorie hat auch hierfür schon KIRCHHOFF angedeutet, eine sehr einfache und praktische Durchführung haben FOSTER und LODGE geliefert. Es ist nämlich die allgemeine Gleichung der Stromlinien, wie sich durch Verallgemeinerung der obigen speziellen ergibt:

$$\Sigma \vartheta = n \sigma \quad , \tag{75}$$

und zwar sind hier die ϑ die Winkel, die die Radienvektoren von den Elektroden aus mit irgendeiner festen Geraden einschließen. Noch allgemeiner, wenn die Ergiebigkeiten E der Elektroden verschieden sind:

$$\Sigma E \vartheta = n \sigma \quad . \tag{75a}$$

Andererseits ist die Gleichung der Niveaulinien bei lauter gleichen Elektroden:

$$\Sigma \lg r = n \lg \mu \tag{75b}$$

und bei verschieden ergiebigen:

$$\Sigma (E \lg r) = n \lg \mu \quad . \tag{75c}$$

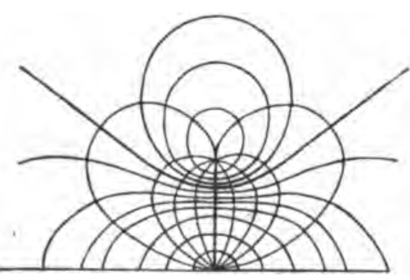
Das Potential selbst ist, wenn v das im Abstande eins von einer einzigen Elektrode erzeugte Potential ist:

$$V = \Sigma v - \frac{1}{2 \pi \varepsilon \lambda} \cdot \Sigma (E \lg r) \quad . \tag{75d}$$

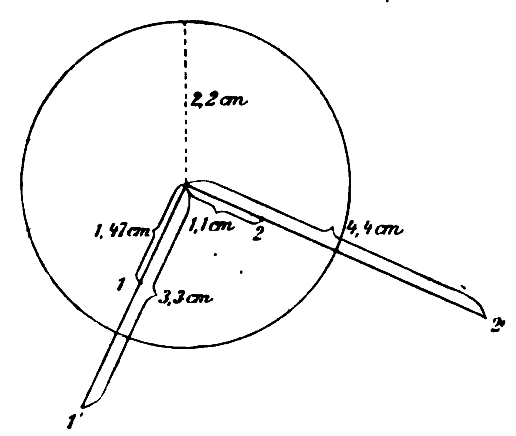
Für den Widerstand eines Streifens läßt sich allgemein nur eine abstrakte Formel aufstellen, die dann für bestimmte Fälle entwickelt werden muß.

22. Bisher handelte es sich stets um Fälle unbegrenzter Platten oder, wenn begrenzter, doch um Fälle, wo die Elektroden auf der Begrenzung liegen. Liegen die Elektroden im Innern der begrenzten Fläche, so muß man neue Methoden anwenden. Die beiden wichtigsten unter ihnen sind die Methode der Spiegelbilder und die der konformen Abbildung.

Die Methode der Spiegelbilder besteht darin, daß man sich zu den gegebenen Elektroden noch neue hinzudenkt, die man erhält, wenn man jene an der Begrenzung spiegelt; je nachdem die Grenzlinie gerade oder kreisförmig (oder anders geformt) ist, wird die Lage der Spiegelbilder anderen Gesetzen folgen. Am einfachsten ist der Fall der unendlichen Halbebene, begrenzt durch die x-Achse, in die der Strom in den Punkten x_1, y_1 und x_2, y_2 ein- und austritt. Die Spiegelbilder haben hier offenbar die Koordinaten x_1, $-y_1$ und x_2, $-y_2$; und das Potential wird, wenn wieder



Figur 48.



Figur 49.

die komplexe Koordinate z eingeführt und durch einen Strich angedeutet wird, daß an die Stelle von i an dieser Stelle $-i$ zu setzen ist:

$$U = V + Wi = \frac{E}{2 \pi \varepsilon \lambda} \left(\lg \frac{z - z_2}{z - z_1} + \lg \frac{z - \overline{z_2}}{z - \overline{z_1}} \right) \quad . \tag{76}$$

Für den Spezialfall, daß die Quelle im Rande, die Senke auf der in der Quelle nach innen errichteten Normale liegt, gibt die Figur 48 nach AUERBACH[1]) ein Bild der Kurvenscharen.

Ähnlich erledigt sich der Fall einer Kreisfläche (Radius R) mit Quelle und Senke im Innern. Zu diesen wahren Elektroden 1 und 2 muß man hier die Bilder 1′ und 2′ in der Weise konstruieren, daß man vom Mittelpunkte 0 aus in der Richtung 0 1 über die Kreisperipherie hinaus bis zu dem Punkte 1′ geht, für den sich $0\,1 : R = R : 0\,1'$ verhält, d. h. bis zu dem harmonischen Punkte; setzt man den Kreisradius gleich 1, so kann man einfach sagen: bis zu dem Punkte, dessen Radiusvektor mit dem der gegebenen Quelle reziprok ist; und ebenso verfährt man mit dem Radiusvektor $0\,2\,R\,2'$; man betrachte die Figur 49. Nennt man nun die Abstände irgendeines Plattenpunktes von den Elektroden r_1 und r_2, von den Bildpunkten r'_1 und r'_2, so findet man:

$$V = \lg \frac{r_2 r'_2}{r_1 r'_1} \quad . \tag{77}$$

Das System der drei Kurvenscharen ist hier recht verwickelt; der Widerstand der Kreisscheibe zwischen zwei, die Elektroden umgebenden Kreisen vom kleinen Radius δ ist:

$$W = \frac{1}{2\pi\varepsilon\lambda} \cdot \lg \left[\left(\frac{(12)}{\varrho}\right)^2 \cdot \frac{(1\,2')\cdot(2\,1')}{(1\,1')\cdot(2\,2')}\right] \quad . \tag{77a}$$

Man hätte diesen Fall auch aus dem vorigen durch konforme Abbildung der Halbebene auf den Kreis ableiten können, und zwar vermittelst der gebrochenen linearen Transformation:

$$\zeta = R\,\frac{1+iz}{1-iz} \text{ bzw. } z = i\,\frac{1-\zeta/R}{1+\zeta/R} \quad . \tag{77b}$$

Auch kann man leicht von diesem Falle auf den mehrerer Quellen und Senken übergehen.

Der ebene Kreisring (Radien b und a) bietet die einfachsten Verhältnisse dann dar, wenn der ganze innere Kreis Quelle, der ganze äußere Senke (oder umgekehrt) ist. Für diesen Fall wird nach JOCHMANN das Potential im Abstande r vom Mittelpunkte:

$$V = \frac{V_b - V_a}{\lg b - \lg a}\, r + \frac{V_a \lg b - V_b \lg a}{\lg b - \lg a} \tag{78}$$

und die Stromdichte:

$$\varrho = -2\lambda \frac{\partial V}{\partial r} \quad .$$

Wählt man V_a und V_b so, daß sie sich wie $\lg a : \lg b$ verhalten, so fällt das zweite Glied fort und man hat:

$$\frac{V}{\lg r} = \frac{V_a}{\lg a} = \frac{V_b}{\lg b} = -\frac{1}{4\pi\lambda}\,\frac{V_b - V_a}{\lg b - \lg a} \quad . \tag{78a}$$

Schwieriger wird das Problem, wenn die Elektroden irgendwelche im Innern gelegene Punkte sind; man muß dann, wie DITSCHEINER[2]) gezeigt hat, von jedem

[1]) F. AUERBACH, Wied. Ann. 3. 498. 1878.
[2]) L. DITSCHEINER, Wied. Ann. 5. 282. 1878.



dieser beiden Punkte die ganze Reihe der Spiegelbilder bilden, die durch die beiden Ränder als Spiegel geliefert werden; in den Zähler muß man dann das unendliche Produkt aller Senkenbilderabstände, in den Zähler das Produkt aller Quellenbilderabstände setzen und von dem Quotienten den Logarithmus nehmen; schließlich sind dann alle diese r durch die beiden Radien, den Radiusvektor s des betrachteten Punktes und durch dessen Winkel φ und ψ mit den vom Zentrum nach Quelle und Senke gezogenen Strahlen ausdrücken. Die Endformel ist, und zwar auch noch für die einfachsten Fälle (Quelle und Senke auf demselben Mittelpunktsstrahl) zu kompliziert, um hier wiedergegeben werden zu können.

Etwas einfacher ist das Ergebnis, zu dem man nach dem von POLONI[1]) benutzten Verfahren gelangt. Nennt man den äußeren Radius wieder b, den inneren a, bestimmt man die Lage des betrachteten Punktes durch seine Polarkoordinaten r und ϑ, die der Elektroden entsprechend durch r_1 und ϑ_1, bzw. r_2 und ϑ_2 und bezeichnet man der Kürze halber den stets auftretenden Faktor mit c, so erhält man folgende Formel für das Potential:

$$\left.\begin{aligned} V = \frac{c}{2} \lg \frac{r_1^2}{r_2^2} &- c \sum_n \frac{r^n}{n r_1^n} \frac{r_1^{2n} + a^{2n}}{b^{2n} - a^{2n}} \cos n(\vartheta - \vartheta_1) \\ &+ c \sum_n \frac{r^n}{n r_2^n} \frac{r_2^n + a^{2n}}{b^{2n} - a^{2n}} \cos n(\vartheta - \vartheta_2) \\ &- c \sum_n \frac{a^{2n}}{n r^n r_1^n} \frac{r_1^{2n} + b^{2n}}{b^{2n} - a^{2n}} \cos n(\vartheta - \vartheta_1) \\ &+ c \sum_n \frac{a^{2n}}{n r^n r_2^n} \frac{r_2^{2n} + b^{2n}}{b^{2n} - a^{2n}} \cos n(\vartheta - \vartheta_2) \quad , \end{aligned}\right\} \tag{78b}$$

also zusammengesetzt aus einem logarithmischen und vier trigonometrischen Potenzreihen analoger Art. Die Reihen werden am besten konvergent, wenn beide Elektroden auf dem äußeren Rande liegen; man kann sich dann mit sehr guter Annäherung mit der Formel:

$$\left.\begin{aligned} V = c \lg \frac{r_1^2}{r_2^2} &+ c \lg \frac{b^6 + b^4 r^2 - 2 b^3 a^2 r \cos(\vartheta - \vartheta_1)}{b^6 + b^4 r^2 - 2 b^3 a^2 r \cos(\vartheta - \vartheta_2)} \\ &+ c \lg \frac{b^2 r^2 + a^4 - 2 a^2 b r \cos(\vartheta - \vartheta_1)}{b^2 r^2 + a^4 - 2 a^2 b r \cos(\vartheta - \vartheta_2)} \\ &+ c \lg \frac{b^6 r^2 + a^8 - 2 a^4 b^3 r \cos(\vartheta - \vartheta_1)}{b^6 r^2 + a^8 - 2 a^4 b^3 r \cos(\vartheta - \vartheta_2)} \end{aligned}\right\} \tag{78c}$$

begnügen. Die Formeln enthalten u. a. den Satz, daß Widerstand und Stromstärke ungeändert bleiben, wenn sich beide Radien und der Elektrodenabstand in gleichem Verhältnis ändern. Setzt man schließlich $R_0 = 0$, so kommt man für die volle Kreisfläche zu der schon von FELICI[2]) aufgestellten Formel:

$$V = \frac{c}{2} \lg \frac{r_1^2}{r_2^2} + \frac{c}{2} \lg \frac{b^4 + r^2 r_1^2 - 2 b^2 r r_1 \cos(\vartheta - \vartheta_1)}{b^4 + r^2 r_2^2 - 2 b^2 r r_2 \cos(\vartheta - \vartheta_2)} \quad . \tag{78d}$$

Auch die zwischen zwei exzentrischen Kreislinien gelegene Fläche ist behandelt worden, und zwar von JOCHMANN.[3])

---

[1]) POLONI, N. Cim. (2) **11.** 271; **12.** 9. 1874.
[2]) R. FELICI, Ann. Scienze mat. e fis. 1854, Februar.
[3]) E. JOCHMANN, Ztschr. f. Math. u. Phys. **10.** 48 u. 89. 1865.



Die Ellipsenfläche läßt sich, wie HEINE[1]) gezeigt hat, auf Grund der von SCHWARZ[2]) entwickelten Methode mit Hilfe einer elliptischen Funktion auf einen Kreis abbilden und daraufhin das Potential sofort, auch für beliebige Quellen und Senken, hinschreiben. Auch WOLF[3]) hat sich mit dem Problem der elliptischen Platte beschäftigt.

Den Fall einer lemniskatischen Platte löste GEFFROY[4]) einerseits und HENTSCHEL[5]) andererseits, jeder in anderer Weise; indessen liegt das Interesse hier doch mehr in der mathematischen Richtung. Dasselbe gilt von den umfassenden und wertvollen Studien HOLZMÜLLERS[6]) über die Theorie der isogonalen Verwandtschaften und konformen Abbildungen, obwohl sich auch hier zahlreiche Anwendungen auf elektrische Strömung vorfinden oder doch unmittelbar anschließen lassen.

Dagegen ist noch auf eine Klasse von Flächen einzugehen, weil sie theoretisch besonders interessant und praktisch von Bedeutung sind. Das sind die Flächen mit geraden Begrenzungen, die in Ecken zusammenstoßen; also der Parallelstreifen, das Rechteck, das Dreieck usw. Einige dieser Fälle sind in der Tat behandelt und gelöst worden; und auch hier wieder entweder mit Hilfe der Spiegelbilder oder mittelst der konformen Abbildung.

Den Fall des ebenen Parallelstreifens hat zuerst STEFAN[7]) und später in anderer Weise DITSCHEINER[8]) und LODGE[9]) behandelt. Nach STEFAN ist der Widerstand eines Streifens von der gegen die Länge kleinen Breite b, mit zwei Elektroden in der Längsmittellinie im Abstande d voneinander, von den Enden genügend weit entfernt und jede von einem Kreise vom kleinen Radius r umschlossen:

$$\frac{1}{\pi \varepsilon \lambda} \lg \frac{b}{2 \pi r} + \frac{1}{\pi \varepsilon \lambda} \lg \left(e^{\frac{\pi d}{b}} - e^{-\frac{\pi d}{b}} \right) \quad . \tag{79}$$

Etwas abweichend ist das Verfahren DITSCHEINERS. Nimmt man die Längsachse des Streifens zur y-Achse, nennt die Koordinaten des betrachteten Punktes x, y, die der Quelle x_1, y_1, die der Senke x_2, y_2, die Breite des Streifens $2b$, so erhält man das Potential in der Form des Logarithmus eines unendlichen Produktes, nämlich:

$$V = \frac{E}{4 \pi \varepsilon \lambda} \lg \prod_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{[(4nb - x_2 + x)^2 + (y - y_2)^2] \cdot [(2(2n+1)b + x_2 + x)^2 + (y - y_2)^2]}{[(4nb - x_1 + x)^2 + (y - y_1)^2] \cdot [(2(2n+1)b + x_1 + x)^2 + (y - y_1)^2]} \tag{79a}$$

Liegen die Elektroden in der x-Achse symmetrisch zu beiden Seiten der Längsachse im Abstande m vom betreffenden Rande, so wird einfacher:

$$V = \frac{E}{2 \pi \varepsilon \lambda} \lg \prod_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{[(4n+1)b - m + x]^2 + y^2}{[(4n-1)b + m + x]^2 + y^2} \quad , \tag{79b}$$

und für diesen Fall wird der Widerstand des Streifens zwischen den kleinen Elektrodenkreisen vom Radius δ:

---

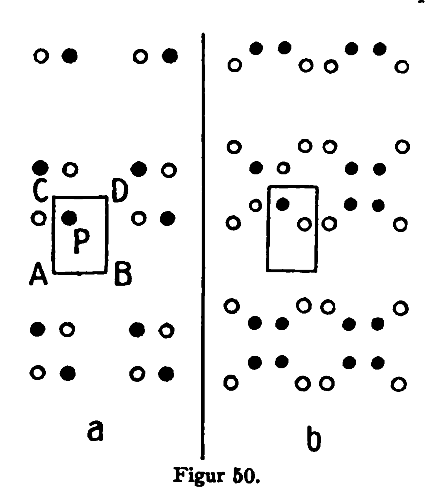
1) E. HEINE, Berl. Ber. 1874, p. 186.
2) A. SCHWARZ, CRELLE, J. d. Math. 70. 1869.
3) W. WOLF, In.-Diss., Leipzig 1877.
4) E. GEFFROY, Progr. Königsberg 1884.
5) O. HENTSCHEL, Progr. Salzwedel 1882.
6) G. HOLZMÜLLER, Einf. in die Theorie der isogonalen Verwandtschaften, Leipzig 1882.
7) J. STEFAN, Vorlesungsmitteilung, vgl. w. u. bei OBERMAYER.
8) L. DITSCHEINER, Wied. Ann. 5. 282, 1878.
9) O. J. LODGE, Phil. Mag. (5) 1. 373. 1876.



$$W = \frac{1}{\pi \varepsilon \lambda} \lg \frac{4b}{\pi \delta} \operatorname{ctg} \frac{m\pi}{2b} \qquad (79\,c)$$

den Spezialfall endlich, wo die Elektroden einander gegenüber auf den Rändern liegen, erhält man hieraus, indem man $m = 0$ setzt. Für diesen Fall läßt sich übrigens unter Umständen, wie Auerbach[1]) gezeigt hat, eine erste Annäherung für den Wert des Potentials auch in geschlossener Form angeben (vgl. weiter unten). Auf Grund der Bildermethode kommt Lodge für den Streifen zu ganz entsprechenden Formeln.

Das Rechteck ist nach der Spiegelungsmethode von Jochmann,[2]) nach der Abbildungsmethode von Heine[3]) behandelt worden. Jochmann beginnt mit dem einfachsten Falle, wo die Quelle im Innern liegt, die Senke aber durch den ganzen Rand repräsentiert wird. Man konstruiert alle Spiegelbilder der Quelle infolge ein- oder mehrmaliger Reflexion an den vier Kanten — einige dieser Bilder sind in Figur 50a zu sehen, die negativen sind hohl, die positiven voll gezeichnet — und summiert über sie. Schließlich ergibt sich, ausgedrückt in Theta-Funktionen mit der reellen Periode $2AB = \frac{1}{2}\omega$, der imaginären $2AC = \omega' i$, wenn a und b die Koordinaten der Quelle, x und y die des betrachteten Punktes sind, gerechnet vom links unteren Eckpunkte:



Figur 50.

$$U = V + Wi = c \lg \frac{\Theta_3[x - a + (y - b)i] \cdot \Theta_3[x + a + (y + b)i]}{\Theta_3[x - a + (y + b)i] \cdot \Theta_3[x + a + (y - b)i]} \qquad (80)$$

und insbesondere, wenn die Quelle im Mittelpunkte des Rechteckes liegt:

$$U = V + Wi = c \left\{ -\frac{\pi}{2} i + \lg \frac{\sin am \left[x - \frac{\omega}{8} + \left(y - \frac{\omega'}{4} \right) i \right]}{\sin am \left[x + \frac{\omega}{8} + \left(y - \frac{\omega'}{4} \right) i \right]} \right. \,. \qquad (80\,a)$$

Ähnlich, wenn Quelle und Senke beide im Innern liegen; hier sind, wie Figur 50b zeigt, die Konfigurationen der Spiegelbilder natürlich weit verwickelter. Die beiden wichtigsten Spezialfälle sind die, wo die Elektroden in zwei benachbarten oder in zwei gegenüberliegenden Ecken liegen; mit dem ersten Falle ist zugleich, wie man leicht einsieht, auch der gelöst, wo die Elektroden in den Mitten zweier Gegenseiten liegen. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn man vom beliebigen Rechteck zum Quadrat übergeht; beispielsweise wird hier für die Elektroden in gegenüberliegenden Ecken:

$$V = 2 \lg 2 \cdot \frac{1 - \cos am^2(x) \cos am^2(y)}{\cos am^2(x) + \cos am^2(y)} \,. \qquad (80\,b)$$

[1]) F. Auerbach, Wied. Ann. 3. 498. 1878.
[2]) E. Jochmann, Ztschr. f. Math. u. Phys. 10. 48 u. 89. 1865.
[3]) E. Heine, Berl. Ber. 1874. 186.



Auch der Fall, daß AC und BD Stromlinien, AB und CD dagegen Niveaulinien werden, während im Innern beliebige Quellen und Senken liegen, läßt sich durchführen; nur muß man das Vorzeichen der einzelnen Spiegelbilder vorsichtig bestimmen.

Die Strömung im Rechteck hat auch HEINE behandelt, und zwar nach der Abbildungsmethode. Setzt man der Einfachheit der Formeln wegen die Länge gleich π, die Breite gleich $-\lg q$, ist A die Quelle, sind BCD ihre drei Spiegelbilder, sind ferner $abcd$ die bei der Abbildung durch die Funktion $sn^2 ks/\pi$ zu $ABCD$ konjugierten Punkte, ist endlich E die Ergiebigkeit einer Quelle (bzw. ein sie ergebender Faktor), so ist für irgendeinen Punkt P, dessen konjugierter Punkt p ist, das Potential:

$$V = \sum_n E_n \lg (pa_n \cdot pb_n \cdot pc_n \cdot pd_n) \quad ; \tag{80c}$$

für das Quadrat kann man mit einer gewissen Annäherung einfacher:

$$V = \sum_n E_n \lg (PA_n \cdot PB_n \cdot PC_n \cdot PD_n) \tag{80d}$$

setzen; und die Annäherung ist, wie sich zeigt, recht gut, wenn P und die A nahe einer Ecke liegen; damit kommt man auf den Fall der Strömung der Elektrizität „aus einer Quadratecke" heraus, z. B. wenn die Quelle in der Ecke, die Senke nicht zu weit von ihr in der Diagonale liegt und die beiden anderen Quadratseiten weit entfernt sind (vgl. weiter unten).

Ganz allgemein hat sich mit der Strömung aus Ecken LODGE (s. o.) beschäftigt, und zwar unter Benutzung der hier gerade sehr naheliegenden Spiegelmethode. Denn eine solche Ecke ist doch das, was man in der Optik einen Winkelspiegel nennt; und man weiß, welche Gesetze und Formeln für die Lage der Bilder in einem solchen bestehen; diese Beziehungen lassen sich aber leicht sinngemäß auf das vorliegende Problem übertragen. Liegt die Quelle auf dem einen, die Senke in gleichem Scheitelabstande r auf dem anderen Schenkel, so wird der Widerstand, wenn ϑ der Winkel und δ der Radius des die Quelle und Senke umschließenden kleinen Kreises ist:

$$W = \frac{2}{\pi \varepsilon \lambda} \lg \frac{2 r \vartheta}{\pi \delta} \quad ; \tag{80e}$$

doppelt so groß ist, wie man leicht einsieht, der Widerstand des die beiden Elektroden zu Hörnern habenden, äußeren Sektors. — LODGE behandelt dann das Eckenproblem ganz allgemein und stellt sehr interessante Beziehungen auf; dabei wird das Potential einer Ecke mit beliebig vielen und beliebig gelegenen Elektroden entwickelt usw. Auch der Widerstand eines Kreissektors bei beliebiger Lage der Elektroden ergibt sich bei dieser Gelegenheit; es muß aber an diesem Hinweis genügen.

Schließlich ist noch der Fall des gleichseitigen Dreiecks zu erwähnen, der von ZIMMERMANN[1]) im Prinzip gelöst worden ist, und zwar nach beiden, zu dem gleichen Ergebnis führenden Methoden der Spiegelung und der konformen Abbildung. Leider hat er keine Spezialfälle behandelt, für die die Formeln erst brauchbare Form annehmen würden.

Mit dem vorstehenden ist die Gesamtheit der sich hier bietenden Probleme noch nicht erschöpft.[2]) Es muß wegen des beschränkten Raumes genügen, auf zwei Ergänzungen kurz hinzuweisen. Die eine betrifft das Problem, die Strömung

---

[1]) O. ZIMMERMANN, In.-Diss., Jena 1881.

[2]) Vgl. auch die Zusammenstellung „Über die elektr. Strömung in einer unendlichen Ebene und einer Kugelfläche, Gandersheim 1882.



der Elektrizität in einer Ebene zu ermitteln, wenn zugleich Ausstrahlung in den umgebenden Raum stattfindet; dieses Problem, dessen Analogon für lineare Ströme oben eingehend behandelt worden ist, wurde schon frühzeitig von SMAASEN [1]) in Angriff genommen, hat aber seitdem nicht besonders bemerkenswerte Fortschritte gemacht. Das andere betrifft die Strömung in einer Fläche, die einen Teil einer größeren, sie einschließenden Fläche ausmacht und von dieser sich durch eine größere Leitfähigkeit unterscheidet; die Ränder brauchen hier offenbar nicht Stromlinien zu sein, aber es wird eine entsprechende Bedingung dafür eintreten. Einen derartigen Fall, nämlich die Ellipse in der unendlichen Ebene, hat HAUBNER [2]) berechnet; die konforme Abbildung, die er dabei benutzt, ist freilich nur durchführbar für spezielle Lage der Elektroden, und die Formeln werden auch dann noch sehr verwickelt. — Die physikalisch interessanteste Anwendung des Falles aneinander grenzender Flächen von verschiedener Leitfähigkeit, nämlich die auf die Brechung der Stromlinien, wird sich besser im nächsten Abschnitte einfügen lassen.

23. So weit die Theorie. Sie ist so gut und einfach fundiert, und die Durchführung so einwandfrei, daß man von vornherein das Vertrauen haben wird, sie werde durch die Beobachtung bestätigt werden. Indessen ist doch zu bedenken, daß ihr eine ganze Reihe stillschweigender oder ausdrücklicher Hypothesen zugrunde liegt, deren Berechtigung sich eben erst durch die Erfahrung herausstellen kann; es sei nur eine dieser stillschweigenden Annahmen hier herausgehoben. Wir gehen von der Quelle aus und nehmen an, daß in ihr sich der bis dahin etwa lineare Strom in eine unendliche und stetige Anzahl von Stromlinien verzweigt. Streng genommen müßten wir nun diese Vorstellung auch auf jeden weiteren Punkt jeder Stromlinie anwenden, d. h. wir müßten überall Verzweigungspunkte annehmen; daß wir das nicht tun, daß wir die Stromlinien als isolierte Linien, zwischen denen es keine Brücken gibt, behandeln, das ist jene stillschweigende Hypothese. Es verhält sich mit ihr ungefähr so wie mit der in der Strahlenoptik gemachten Hypothese, daß die Lichtwirkung sich immer nur in isolierten, geraden Strahlen fortpflanzt; nur daß man hier Linien von beliebiger Gestalt zuläßt. Wie sich nun in der Optik zeigt, daß jene Annahme unter gewissen Voraussetzungen hinfällig wird, so könnte das auch hier der Fall sein. Die Gesamtheit der Experimente lehrt, daß solche Ausnahmen hier nicht stattfinden, daß die Verhältnisse in jeder Hinsicht (Niveaulinien, Stromlinien, Linien gleicher Stromdichte, Wert des Widerstandes) wirklich die von der Theorie geforderten sind. Das entscheidende Experiment, nämlich die Vergleichung zweier sonst gleicher Platten, deren eine massiv ist, deren andere aus einem System zahlreicher Streifen besteht von der Form der aus der Theorie bekannten Stromlinien des betreffenden Falles, isoliert durch möglichst schmale Streifen nichtleitenden Materials, scheint noch nicht angestellt worden zu sein; bei gelegentlichen Versuchen habe ich aber konstatiert, daß auch dieses Experiment die Theorie bestätigt, das heißt, daß die Stromlinien beider Platten identisch sind, und daß sich der Widerstand nur um den Betrag unterscheidet, der wegen des zum Teil nichtleitenden Querschnittes der Bahn zu erwarten war.

Die in Rede stehenden Versuche lassen sich nach verschiedenen Methoden durchführen. Am wichtigsten sind drei von ihnen, die elektrische, die magnetische und die thermische; von einer vierten, der optisch chemischen, wird passender erst im nächsten Abschnitt geredet werden. Die erste und wegen ihrer leichten Handhabung sowie ihren zuverlässigen Ergebnissen vorzüglichste

[1]) W. SMAASSEN, Pogg. Ann. **69**. 161. 1846; **72**. 435. 1847.

[2]) J. HAUBNER, Wien. Ber. (2) **87**. 412. 1883. — Vgl. auch ib. **93**. 46. 1886 (allgemeine Sätze und verschiedene Fälle).

Methode besteht in folgendem. Den einen der beiden Drähte des zu benutzenden Galvanoskops (es braucht kein eigentliches Meßinstrument zu sein) setzt man, während die zu prüfende Platte vom Strome durchflossen wird, auf irgendeinen ihrer Punkte fest auf, wozu man sich eventuell geeigneter Vorrichtungen bedienen kann. Setzt man jetzt den anderen Draht auf einen anderen Plattenpunkt auf, so wird man im Galvanoskop im allgemeinen, entsprechend der Potentialdifferenz zwischen jenen beiden Punkten, einen Ausschlag erhalten. Durch Verschieben des zweiten Punktes wird man aber den Ausschlag herabmindern und schließlich zum Verschwinden bringen können; ein Beweis, daß jetzt die beiden Auflegepunkte auf derselben Niveaulinie liegen. Solcher Punkte wird man, unter dauernder Festhaltung des ersten Punktes, noch beliebig viele ermitteln und so die betreffende Niveaulinie mit jeder gewünschten Genauigkeit festlegen können. Setzt man jetzt den ersten Draht auf einen anderen, außerhalb der gefundenen Niveaulinie belegenen Punkt auf und verfährt mit dem anderen Drahte wie vorhin, so kann man eine zweite und ebenso beliebig viele Niveaulinien ermitteln. Hat man die Schar der Niveaulinien festgelegt, was z. B. durch Eingravierung in die Metallplatte oder durch Durchpausung auf ein Blatt Papier oder sonstwie geschehen kann, so findet man die Schar der Stromlinien zeichnerisch, indem man Linien zieht, die die Niveaulinien überall rechtwinkelig schneiden. Zu Demonstrations- und ähnlichen Zwecken kann man statt festen Metalls auch eine Quecksilberschicht benutzen, auf deren Boden man eine Papierscheibe bringt; versieht man die beiden Drähte mit Schreibspitzen, so kann man die zusammengehörigen Punkte direkt markieren und erhält dann nach Abgießen des Quecksilbers das fertige Netz der Niveaulinien.

Allerdings ist dieses Verfahren zunächst nur auf qualitative Ergebnisse gerichtet, d. h. man erhält nur beliebig viele Linien der einen und der anderen Art, aber nicht die gesetzmäßige Folge, also Niveaulinien, die sich um gleiche Differenzen des Potentials unterscheiden; zur Erreichung dieses Zieles müßte man ein Galvano meter zu Hilfe nehmen und seine Ausschläge überdies in geeigneter Weise reduzieren. Diese Ergänzung ist, nachdem das Verfahren von Kirchhoff[1]) beschrieben worden war, von verschiedenen Experimentatoren geliefert worden. Insbesondere ist hier die Methode von Foster und Lodge[2]) zu nennen, die auf der Benutzung der wheatstoneschen Brücke beruht. Der Strom der Batterie führt zu den Enden eines feingeteilten Neusilberdrahtes und von diesen zu den beiden Elektroden, die den Strom der Platte zuführen; durch eine Brücke, in die ein Galvanometer eingeschaltet ist, wird der Gleitkontakt des Neusilberdrahtes mit einem Punkte der Platte verbunden und der Gleitkontakt solange verschoben, bis das Galvanometer keinen Ausschlag mehr gibt; unter Festhaltung des Gleitkontaktes werden dann auf der Platte alle zu derselben Niveaulinie gehörigen Punkte aufgesucht. Verschiebt man nunmehr den Gleitkontakt um stets gleiche Strecken, so erhält man durch das entsprechende Verfahren Niveaulinien, die sich um gleiche Potentialdifferenzen unterscheiden. Eine ähnliche Anordnung dient alsdann dazu, den Widerstand der Platte zwischen beliebigen Elektroden zu messen. Im übrigen ist dafür zu sorgen, daß alle möglichen Fehlerquellen tunlichst ausgeschlossen sind, so namentlich die an den Lötstellen sich leicht erzeugenden Thermoströme; auch ist es ganz wesentlich, daß das Material gleichmäßig und deshalb überall von derselben Leitfähigkeit sowie daß die Platte überall gleich dick sei, da sonst sehr erhebliche Deformationen der Kurven eintreten können.

Das zweite, ebenfalls schon von Kirchhoff bekannt gegebene Verfahren besteht in der Messung der Ablenkung einer Magnetnadel aus dem magnetischen Meridian, wenn sie über einer vom Strome durchflossenen Scheibe

---

[1]) G. Kirchhoff, a. a. O.

[2]) C. Foster u. O. J. Lodge, Phil. Mag. (4) **49**. 385 u. 453; **50**. 475. 1875.

aufgehängt wird. Allerdings ist die Theorie für diesen Fall sehr verwickelt, da die verschiedenen Elemente der Fläche zusammenwirken; sie wird aber sehr einfach, wenn die Nadel unendlich nahe, in der Praxis also sehr nahe über der Scheibe aufgehängt wird, weil alsdann auf jeden der beiden Nadelpole nur die unmittelbar unter ihm liegenden Teile eine horizontale Komponente ausüben, die übrigen aber eine nahezu vertikale, und diese fällt aus der Beobachtung fort. Sind x und y die Koordinaten des einen, x' und y' die des anderen Poles, ist l die Nadelachse und H die Horizontalintensität des Erdmagnetismus, so erhält man für die Ablenkung ψ die Gleichung:

$$H \sin\psi = \pi \left[\frac{dV(x, y)}{dl} + \frac{dV(x', y')}{dl}\right] ,$$

oder für eine Kreisscheibe und kleine Ablenkungen, wenn R der Scheibenradius, L die Nadellänge, r der Abstand der Nadelmitte von der Scheibenmitte und K eine passend zu bestimmende Konstante ist:

$$\psi = K \frac{\left(R - \frac{L}{2}\right)\left(R + \frac{L}{2}\right) + r^2}{\left[\left(R - \frac{L}{2}\right)^2 + r^2\right] \cdot \left[\left(R + \frac{L}{2}\right)^2 + r^2\right]} .$$

Diese Formel ist also anwendbar, wenn ein nur schwacher Strom durch die Platte geschickt wird. Um andererseits die Lage der Nadel selbst, als einer zur elektrischen Strömung senkrechten und deshalb mit der Niveaurichtung identischen, verwerten zu können, müßte man starke Ströme oder geeignete astatische Nadeln verwenden; es scheint indessen, daß man hierbei auf große Schwierigkeiten stoßen würde.

Die dritte, von MACH[1]) vorgeschlagene Methode beruht auf dem Gedanken, daß die Kurven gleicher Stromdichte zugleich Kurven gleicher Wärmeentwickelung, also gleicher Temperatur sind. Man zieht ein sehr dünnes Silberblatt mittelst Gummi auf eine Hartgummiplatte, bringt in den Elektroden, um das Durchbrennen zu verhindern, Pölsterchen von Stanniol an und verbindet mit diesen die Klemmen. Dann gießt man weißes Wachs, in Äther gelöst, rasch und gleichmäßig über. Die Abschmelzungskurven werden schon nach einigen Sekunden, also bevor noch eine störende Ausstrahlung einsetzen kann, sichtbar.

Nach diesen Methoden, hauptsächlich aber nach der ersten, sind nun zahlreiche Fälle der elektrischen Strömung in ebenen Flächen verifiziert worden; die Übereinstimmung der empirischen Kurven mit den theoretischen ist fast ausnahmslos befriedigend. So hat KIRCHHOFF selbst die Kreisscheibe (elektrisch und magnetisch) geprüft und FOSTER und LODGE haben die Aufgabe auch quantitativ durchgeführt. So fanden sie z. B. als Parameter aufeinanderfolgender Niveaulinien, d. h. für die oben mit μ bezeichnete Größe durch Ausmessung von je vier Punkten auf acht verschiedenen Niveaulinien folgendes:

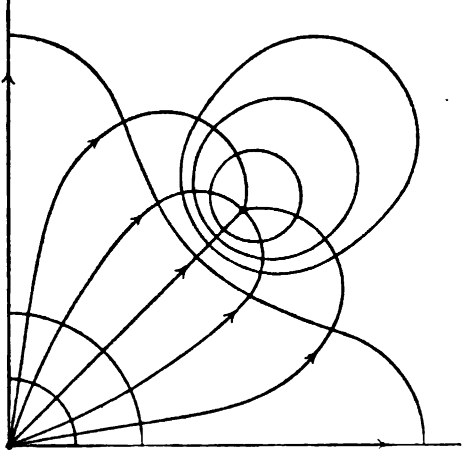
μ^{-3}	μ^{-2}	μ^{-1}	μ^{0}	μ^{1}	μ^{2}	μ^{3}	μ^{4}
0,200	0,335	0,568	0,996	1,71	2,94	5,05	8,75
0,200	0,327	0,568	1,00	1,70	2,95	5,13	8,01
0,190	0,323	0,568	1,00	1,71	2,98	5,18	8,97
0,196	0,333	0,573	1,02	1,73	2,98	5,53	8,91
0,1965	0,3295	0,5705	1,005	1,71	2,96	5,22	8,66
$= (1{,}72)^{-3}$	$(1{,}74)^{-2}$	$(1{,}76)^{-1}$	—	$(1{,}71)^{1}$	$(1{,}72)^{2}$	$(1{,}73)^{3}$	$(1{,}71)^{4}$

[1]) E. MACH, Rep. d. Phys. 6. 10. 1870.

wie man sieht, eine sehr befriedigende Übereinstimmung. Auch der Widerstand für verschiedene Abstände der auf dem Rande belegenen Elektroden wurde bestimmt und gezeigt, daß er sich tatsächlich nach dem von der Theorie erforderten Gesetze ändert.

Ferner hat TSCHIRJEW[1]) einen Fall untersucht, der zu dem KIRCHHOFFschen gewissermaßen reziprok ist (auf die nähere Beschreibung der Form, die elektrolytische Natur des Leiters usw. kann hier nicht eingegangen werden, man vergleiche die Tafel II, Figur 1 bis 3 der zitierten Abhandlung); er fand in der Tat, daß bei einer solchen Inversion die Niveaulinien zu Stromlinien und umgekehrt die Stromlinien zu Niveaulinien werden, während die Lemniskaten der gleichen Stromdichte ungeändert bleiben.

Für den Kreisring hat POLONI Versuche angestellt, für die Lemniskate GEFFROY, für die Halbebene mit der Quelle im Rande, der Senke normal dazu im Inneren AUERBACH[2]); seine Ergebnisse sind schon oben in Figur 48 illustriert. Die Quadratecke hat QUINCKE[3]) durchgemessen, das für sie gültige Kurvennetz ist in Figur 51 wiedergegeben (Quelle in der Ecke, Senke in der Diagonale); es ist interessant, die Analogie mit dem von RIECKE[4]) untersuchten entsprechenden Falle der Hydrodynamik zu verfolgen. Den Widerstand sehr dünner Metallplatten aus Aluminium, Silber und Gold hat KRÜGER[5]) experimentell bestimmt nach einem Brückenverfahren, das durch eine Abänderung der Methode von VON MATTHIESSEN und HOCKIN (vgl. weiter unten) entstand. Die aus Gewicht und spezifischem Gewichte bestimmte Dicke der Plättchen betrug bei Aluminium etwa 0,00047, für Silber 0,00018 und für Gold 0,00009 mm; die Form war entweder ein Quadrat von 86 mm Seitenlänge oder (nach dem Zerschneiden) rechteckig. Die Plättchen wurden zwischen zwei Glasplatten gebracht, die Zuführung des Stromes erfolgte an einer, die Ableitung an der gegenüberliegenden Ecke. Der Widerstand wurde zwischen je zwei Niveaukurven gemessen; das hieraus gebildete Mittel erwies sich als gut übereinstimmend mit dem von der Theorie geforderten Werte. Daher und mit Rücksicht auf die großen Differenzen der Einzelwerte wurde nunmehr die Aufgabe umgekehrt und aus den Beobachtungen das Produkt $\varepsilon \lambda$ berechnet; da man die Leitfähigkeit als ziemlich gleichmäßig ansehen konnte, und da der dafür gefundene Wert mit dem bekannten Werte für das betreffende Metall gut stimmte, konnte schließlich die Plattendicke abgeleitet werden, und es zeigte sich, daß sie meist von der Mitte nach den Rändern abnahm. Das Nähere hierüber gehört aber nicht an diese Stelle.



Figur 51.

Für den Parallelstreifen hat OBERMAYER[6]) im Anschluß an die STEFANsche Formel Messungen ausgeführt, und zwar an überaus dünnen Platinblechen und mit Elektroden, deren Durchmesser von 1 bis 5 mm variierte, und in der Längs-

---

1) TSCHIRJEW, Wied. Ann. 3. 196. 1878.
2) POLONI, GEFFROY, AUERBACH, a. a. O.
3) G. QUINCKE, Pogg. Ann. 97. 382. 1856.
4) E. RIECKE und R. KRÜGER, Gött. Nachr. 1888, p. 555.
5) R. KRÜGER, Wied. Ann. 32. 572. 1887.
6) A. V. OBERMAYER, Wien. Ber. (2) 60. 243. 1869.

mittellinie an verschiedene Stellen gebracht wurden; die Fehler blieben unter 2 %. Dabei wurde u. a. der Satz bestätigt, daß, wenn man die Elektroden das eine Mal in gleiche Abstände von der Mitte, das andere Mal in dieselben Abstände von den Enden bringt, die Summe der beiden Widerstände eine Konstante ist. Im übrigen muß auf die Literatur verwiesen werden.

Natürlich ist die experimentelle Methode nicht auf diejenigen Fälle beschränkt, für die theoretische Lösungen existieren. Man kann daher die Theorie in dieser Hinsicht ergänzen und unter Umständen, wenigstens mit einer gewissen Annäherung, überhaupt neue Fälle konformer Abbildung auf elektrischem Wege lösen; doch das gehört nicht mehr hierher.

24. Von den ebenen Flächen gehen wir jetzt zu den gekrümmten über. Die erste Frage ist die, welche Differentialgleichung hier an die Stelle der obigen, in x und y ausgedrückten, tritt. Behält man rechtwinkelige Koordinaten bei, so wird es natürlich nunmehr erforderlich, alle drei einzuführen; man kann sich aber auch hier auf zwei beschränken, wenn man die gaussischen Flächenkoordinaten p und q einführt. Setzt man demgemäß:

$$dx = \frac{\partial x}{\partial p} dp + \frac{\partial x}{\partial q} dq = a\, dp + a'\, dq$$

$$dy = \frac{\partial y}{\partial p} dp + \frac{\partial y}{\partial q} dq = b\, dp + b'\, dq$$

$$dz = \frac{\partial z}{\partial p} dp + \frac{\partial z}{\partial q} dq = c\, dp + c'\, dq$$

und weiter zur Abkürzung:

$$E = a^2 + b^2 + c^2$$

$$F = a a' + b b' + c c'$$

$$G = a'^2 + b'^2 + c'^2 \quad ,$$

so erhält man für das Linienelement ds die einfache Formel:

$$ds^2 = E\, dp^2 + 2\, F\, dp\, dq + G\, dq^2$$

und für das Potential die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{F \frac{\partial V}{\partial p} - E \frac{\partial V}{\partial q}}{\sqrt{E G - F^2}}\right) - \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{G \frac{\partial V}{\partial p} - F \frac{\partial V}{\partial q}}{\sqrt{E G - F^2}}\right) = 0 \quad .$$

Sie ist, wie man sieht, reichlich kompliziert, nimmt aber, wenn es gelingt, neue Koordinaten p' und q' so zu wählen, daß

$$F' = 0,\ E' = G'$$

wird, die einfache Gestalt

$$\frac{\partial^2 V'}{\partial p'^2} + \frac{\partial^2 V'}{\partial q'^2} = 0 \tag{81}$$

an, d. h. sie wird formell identisch mit der Gleichung für ebene Flächen. Kann man also eine gegebene krumme Fläche in den kleinsten Teilen ähnlich, d. h. winkeltreu, auf eine Ebene abbilden, so kann man aus dem Strömungsbild in der

Ebene das in der krummen Fläche unmittelbar ableiten, indem man zu jedem Punkte dort den konjugierten hier aufsucht; die Bilder der dortigen Niveaulinien sind die Niveaulinien hier, und ebenso für die Stromlinien; nur ist noch dafür zu sorgen, daß die Grenzen der beiden Gebiete sich ebenfalls entsprechen, damit, wenn sie dort Stromlinien sind, sie es auch hier seien.

Die KIRCHHOFFsche Methode der Abbildung[1]) hat vor anderen den Vorzug, daß sie ganz allgemein ist und im Prinzip die Anwendung auf beliebig geformte krumme Flächen gestattet, während die anderen Methoden von vornherein auf einen bestimmten Fall zugespitzt sind und auch diesen meist nur durch einen Kunstgriff zur Lösung bringen. In den Ergebnissen wird natürlich, die richtige Durchführung vorausgesetzt, ein Unterschied nicht auftreten.

Das wichtigste Beispiel betrifft die Verteilung der elektrischen Strömung in einer Kugelfläche, wenn die Elektrizität in irgendeinem ihrer Punkte einströmt und sie in irgendeinem anderen Punkte wieder verläßt; ein Fall, der, wie man weiß, auch in der Praxis elektrischer Strömungen sehr häufig vorkommt. Für die Kugel sind bekanntlich zwei der beliebtesten Abbildungsarten die mercatorsche und die stereographische. Für die Anwendung auf unser Problem ist die letztere weitaus die wichtigere; bei ihr denkt man sich die Kugel in einem gewissen Abstande über einer unbegrenzten Ebene schwebend, und irgendeinem Punkte der Kugelfläche entspricht derjenige Punkt der Ebene, den man erhält, wenn man den abgewandten Kugelpol mit dem Kugelpunkte verbindet und die Verbindungslinie bis zum Schnittpunkte mit der Ebene verlängert; der zum zugewandten Kugelpole konjugierte Punkt der Ebene wird ihr Symmetriezentrum, dem abgewandten Pole selbst entspricht der unendlich entfernte Kreis. Sind nun zwei Elektroden vorhanden, eine Quelle und eine Senke, so ist damit das Problem auf das der Verbreitung der Elektrizität in einer unbegrenzten Ebene zurückgeführt, in der irgendwo eine Quelle und eine Senke liegen. Dieser Fall ist aber oben behandelt und liefert zwei Kreisscharen als Niveau- und Stromlinien; man braucht diese nur auf die Kugelfläche zu projizieren, um die entsprechenden Kurvenscharen für den vorliegenden Fall zu erhalten. Offenbar sind aber bei dieser Projektionsweise die Bilder von Kreisen wiederum Kreise; und zwar sind die Niveaukreise diejenigen, deren Ebenen sich sämtlich in der Schnittlinie der beiden, in den Elektroden an die Kugel gelegten Tangentialebenen schneiden; sie sind also einander nicht parallel, sondern gehen von der Kugelhälfte, auf der die Elektroden liegen, nach der anderen fächerartig auseinander. Die Stromlinien bestehen aus der Kreisschar, deren Ebenen sich sämtlich in der Verbindungslinie der Elektroden schneiden; auch sie sind natürlich gegeneinander nach bestimmtem Gesetze geneigt. Die Funktion, die die Abbildung leistet, ist wenn ϑ der Polabstand und ω die geographische Länge eines Kugelpunktes ist, und wenn a die Länge des vom abgewandten Pole auf die Ebene gefällten Lotes bezeichnet:

$$p' + iq' = a \cdot e^{p+iq} = a \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2}(\cos\omega + i\sin\omega) \quad ;$$

es wird somit

$$p' = a \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2}\cos\omega \qquad q' = a \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2}\sin\omega \quad , \tag{82}$$

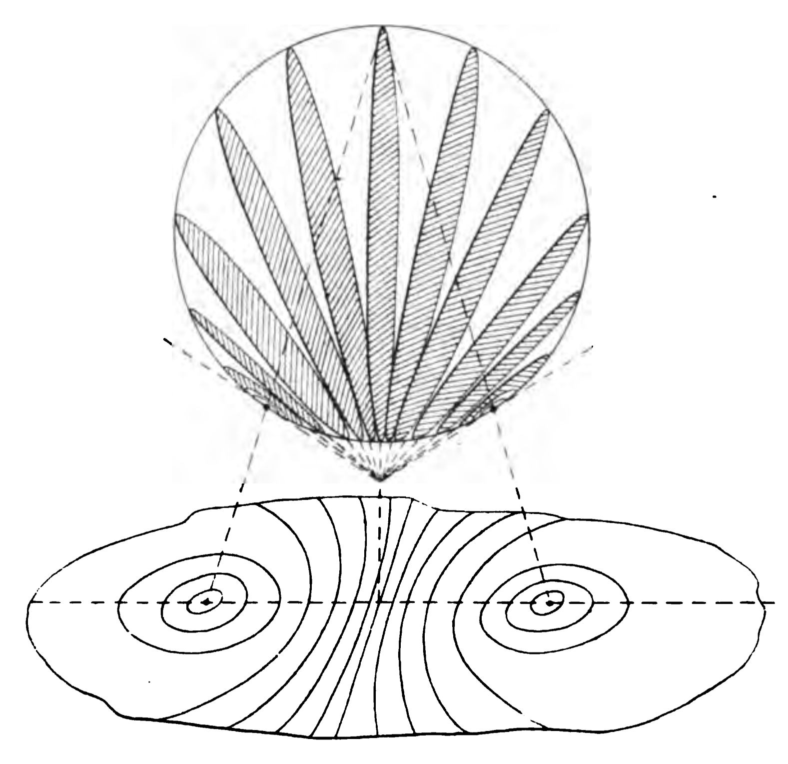
und die Polarkoordinaten in der Ebene werden einfach:

$$a \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2} \quad \text{und} \quad \omega \quad . \tag{82a}$$

[1]) G. KIRCHHOFF, Berl. Ber. 1875. 487; Ges. Abh. 56; Vorl. ü. Elekt. u. Magn.

Zur Veranschaulichung diene die Figur 52, in der die Niveaulinien in der Ebene und in der Kugelfläche perspektivisch wiedergegeben sind; die Stromlinien sind weggelassen, weil sie sich auf der Kugel nicht gut, ohne in Verwirrung zu geraten, perspektivisch zeichnen lassen.

Die Kugelfläche ist, schon bevor KIRCHHOFF die allgemeine Abbildungstheorie bekannt gab, von BOLTZMANN[1]) auf direktem Wege behandelt worden. Sind A und B die Elektroden, nämlich A die Quelle und B die Senke, und ist



Figur 52.

der beliebige Punkt P bestimmt durch seinen Winkelabstand ϑ vom Halbierungspunkte C des A und B verbindenden größten Kreises sowie durch den Winkel ω, den die Ebene des durch C und D gelegten größten Kreises mit der Ebene ACB bildet, gerechnet von A nach B, so ergibt sich als Grundgleichung des Problems:

$$\frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{dV}{d\vartheta}\sin\vartheta\right)+\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d^2V}{d\omega^2}=0 \quad : \tag{83}$$

und als spezielle Lösung, wenn nämlich die runde Klammer einer Konstanten a gleichgesetzt wird:

$$V=a\ \operatorname{lgtg}\frac{\vartheta}{2}+b \quad , \tag{83a}$$

dann sind aber A und B die Enden eines Durchmessers, und das Potential wird unabhängig von der geographischen Länge. Für den allgemeinen Fall muß man die cos der Winkelabstände eines Punktes von A und B als neue Koordi-

[1]) L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) 52. 214. 1865.

naten einführen und erhält, wenn man den Winkelabstand der beiden Elektroden voneinander mit 2β bezeichnet und

$$r = \cos\beta \cos\vartheta + \sin\beta \sin\vartheta \cos\omega$$
$$\varrho = \cos\beta \cos\vartheta - \sin\beta \sin\vartheta \cos\omega$$

setzt, als Grundgleichung

$$\frac{d^2 V}{dr^2}(1 - r^2) - 2r\frac{dV}{dr} + \frac{d^2 V}{d\varrho^2}(1 - \varrho^2) - 2\varrho\frac{dV}{d\varrho} + 2\frac{d^2 V}{dr\,d\varrho}(1 - r\varrho) = 0 \quad (84)$$

und als eine spezielle Lösung

$$\left.\begin{aligned} V = \frac{-a+c}{2} \lg(1+r) - \frac{a+c}{2} \lg(1-r) \\ + \frac{a+c}{2} \lg(1+\varrho) + \frac{a-c}{2} \lg(1-\varrho) + b \end{aligned}\right\} \quad (84\text{a})$$

deren Konstanten sich den Bedingungen gemäß bestimmen lassen. Schließlich wird, wenn jene Winkelabstände selbst d und d' sind:

$$V = 2a \lg \frac{\sin\frac{d'}{2}}{\sin\frac{d}{2}} + b \quad , \quad (84\text{b})$$

und die Gleichung der Niveaulinien wird, wenn R der Radius der Kugel ist und das konstante Verhältnis $(1-\varrho)/(1-r) = m$ gesetzt wird:

$$y + x\frac{m+1}{m-1} \operatorname{tg}\beta = R \cdot \sec\beta \quad . \quad (84\text{c})$$

Andererseits wird die Gleichung der Stromlinien:

$$\lg\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2} = \frac{\operatorname{tg}\frac{\omega}{2} - \operatorname{tg}\frac{\beta}{2}}{\operatorname{tg}\frac{\omega}{2} + \operatorname{tg}\frac{\beta}{2}} \quad (84\text{d})$$

und schließlich der Widerstand der Kugel zwischen den Elektroden, wenn $e = 2R\sin\beta$ der Abstand der Elektroden und δ ihr eigener Radius (Radius des kleinen, sie umschließenden Kreises) ist:

$$W = \frac{1}{2\pi\varepsilon\lambda} \lg \frac{4R^2 \sin^2\beta}{\delta^2} = \frac{1}{2\pi\varepsilon\lambda} \lg \frac{e^2}{\delta^2} \quad . \quad (84\text{e})$$

Es ergibt sich also der merkwürdige Satz, daß der Widerstand der Kugel von ihrem Radius unabhängig und gleich dem der unendlichen Ebene ist, in der sich die Elektroden in derselben Entfernung befinden.

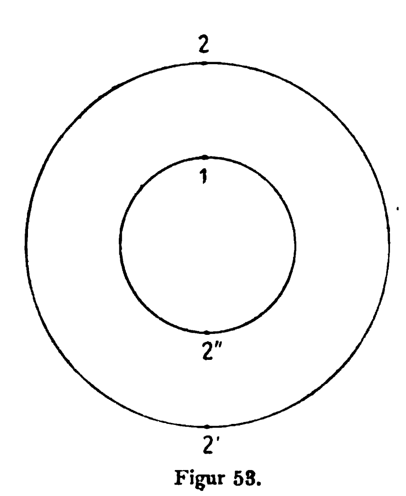
Die Theorie für die Kugelfläche findet auch Anwendung auf den Fall der Kugelkalotte, d. h. auf den Fall, daß nur ein kreisförmig begrenzter Teil der Kugelfläche vorhanden ist. Und zwar ist die Anwendung eine unmittelbare, wenn die Elektroden auf dem Randkreise liegen; an die Stelle der unbegrenzten Ab-

bildungsebene tritt dann eben die durch eine kreisförmige Stromlinie begrenzte Ebene. Wenn dagegen die Elektroden nicht auf der Randlinie liegen, muß man zu ihnen noch die Spiegelbilder im Sinne der früheren Ausführungen hinzufügen und kommt dann auf den KIRCHHOFFschen Fall einer Kreisfläche mit zwei inneren und zwei spiegelbildlichen, imaginären Elektroden im äußeren Teile der Ebene zurück. Die rechnerische Ausführung dieses Problem sverdankt man WOLF[1]), und zwar für den Fall beliebig vieler Elektroden und nicht bloß für kreisförmige Begrenzung, sondern auch für Begrenzung durch eine sphärische Ellipse, d. h. durch einen Schnitt mit einem zentralen Kegel zweiter Ordnung. Auf die Wiedergabe der Endformeln und der in ihnen enthaltenen interessanten Sätze muß aber hier verzichtet werden.

Auch die Strömung in einer Zylinderfläche ist von BOLTZMANN einerseits, von KIRCHHOFF andererseits ermittelt worden. BOLTZMANN denkt sich den Zylindermantel aufgerollt und in der so entstandenen Ebene die Elektroden periodisch wiederholt. KIRCHHOFF führt außer der gemeinsamen Koordinate ω (geographische Länge) noch ein in der Ebene den Radiusvektor r, in der Zylinderfläche die Höhe über einer Nullebene z und bildet nun mit Hilfe der Beziehung $z = \lg r$ den Zylinder auf der Ebene konform ab; ist der Zylinder durch zwei zur Achse senkrechte Kreise begrenzt, so ist die Ebene durch zwei konzentrische Kreise begrenzt. Das Ergebnis ist, wenn sich die Indizes auf die Elektroden beziehen, die Potentialformel:

$$V = c \lg \frac{e^{2z} + e^{2z_1} - 2e^{z+z_1} \cos(\omega - \omega_1)}{e^{2z} + e^{2z_2} - 2e^{z+z_2} \cos(\omega - \omega_2)} \quad . \qquad (85)$$

Für Rotationsflächen, deren konforme Abbildung sich über die ganze Ebene erstreckt, hat FLEISCHMANN[2]) einen interessanten Satz abgeleitet: Schaltet man eine solche Rotationsfläche in die Stromleitung derart ein, daß die beiden Elektroden auf einem Parallelkreise liegen, so ist der Widerstand von der Form der Rotationsfläche unabhängig und gerade so groß wie unter gleichen Umständen für die unbegrenzte Ebene; das ist also eine Verallgemeinerung eines schon früher erwähnten Satzes.



Figur 58.

Schließlich hat KIRCHHOFF auch noch den Fall der unbegrenzten Ringfläche behandelt, die entsteht, wenn eine Kreislinie um eine in ihrer Ebene liegende, sie nicht schneidende Achse gedreht wird; es ist das ein Fall, wo es nicht möglich ist zu erreichen, daß die Grenzen der einen Fläche auch die der anderen sind. Die Ringfläche hat nämlich überhaupt keine Grenzen, wohl aber das Rechteck, auf das sie abgebildet werden kann. Trotzdem läßt sich das Problem mittelst der Thetafunktionen lösen, und für bestimmte Lage der Elektroden wird sogar die Lösung sehr einfach, nämlich dann, wenn, wie die Figur 58 andeutet, die Quelle im Punkte 1, die Senke aber in einem der drei Punkte 2, 2′, 2″ liegt; dann ist nämlich, von dem bekannten Faktor abgesehen:

$$V + Wi = \lg \sin \mathrm{am}\, \omega \text{ bzw.} = \lg \cos \mathrm{am}\, \omega \text{ bzw.} = \lg \Delta \mathrm{am}\, \omega \quad . \qquad (86)$$

[1]) W. WOLF, In.-Diss., Leipzig 1877.
[2]) FLEISCHMANN, Wien. Ber. (2) **104**. 227. 1895.



Auch die Strömung in gekrümmten Flächen läßt sich ohne größere Schwierigkeit experimentell nach der früher angegebenen elektrischen Methode ermitteln; für die Kugel- und die Zylinderfläche sind derartige Messungen wiederholt durchgeführt worden. Da sie aber in der Hauptsache die Theorie bestätigen, erscheint es nicht erforderlich, näher darauf einzugehen. Nur auf einen Punkt von Interesse hat AUERBACH[1]) bei dieser Gelegenheit hingewiesen. Bei zweifach zusammenhängenden Flächen nämlich, deren einfachster Vertreter die Zylinderfläche ist, wird die Grundannahme, daß sich die einmal gebildeten Stromlinien unterwegs nicht mehr verzweigen, in einzelnen Fällen hinfällig. Es mag genügen, dies an dem einfachen Beispiele der Stromlinie zu veranschaulichen, die von der irgendwo auf der Zylinderfläche belegenen Quelle in der Richtung der geraden Leitlinie ausgeht — und in dieser Richtung muß, wenn auch die Senke in dieser Geraden oder aber auf der um den halben Umfang entfernten Geraden liegt, aus Symmetriegründen notwendig eine Stromlinie laufen — und die sich dann aus demselben Grunde da, wo sie an den Rand der Fläche stößt, in zwei Stromlinien teilen muß, von denen die eine rechts, die andere links herum am Rande entlang läuft. Es hat das eine Reihe weiterer Konsequenzen, auf die aber hier nicht eingegangen werden kann.

V. Körperliche Ströme.

25. Nachdem wir der Reihe nach die einfachlinearen, die linear verzweigten und die Flächenströme behandelt haben, kommen wir nun zu den elektrischen Strömen in körperlichen Leitern und damit zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen zurück; wir haben also unmittelbar an das dort Gesagte anzuknüpfen und zunächst die allgemeinen Verhältnisse festzustellen. Wir müssen uns dabei jedoch auf das physikalisch Bedeutsame beschränken und auch dann noch kurz fassen.

Historisch genommen, ist die Grundlegung der Lehre von den stationären Strömungen an der Hand linearer Leiter erfolgt; erst KIRCHHOFF hat allgemein gezeigt, inwieweit die dort gewonnenen Resultate auch auf Systeme beliebiger räumlicher Abmessungen anwendbar sind. Insbesondere wies er nach, daß, wenn alle in dem Systeme wirksamen elektrischen Differenzen bekannt sind, alle Potentiale bis auf eine Konstante oder, was auf dasselbe hinauskommt, alle Differentialquotienten des Potentials vollständig bestimmt sind, und das genügt, um die Strömung festlegen zu können. Der Beweis wird indirekt geführt; d. h. es wird angenommen, es gebe zwei mögliche Potentialverteilungen V und V', auf ihre Differenz v werden die Grenzbedingungen zwischen Leiter und Isolator sowie zwischen zwei Leitern von bestimmter elektrischer Differenz angewandt, und es ergibt sich, daß erstens das Oberflächenintegral über dp/dn und daß zweitens $p_1 - p_2$ verschwinden muß; hieraus folgt aber mit Hilfe der bekannten Transformation, daß auch $dp/dx + dp/dy + dp/dz$ verschwinden muß und folglich jedes der drei Glieder dieser Summe für sich; es muß also v eine Konstante und somit praktisch V' mit V identisch sein.

Um das Problem so exakt wie möglich zu fassen, muß man auf die Lage und Beschaffenheit der Elektroden Rücksicht nehmen. Nur dann, wenn man die Elektroden aus viel besser leitendem Material wie der Körper (strenggenommen aus unendlich gut leitendem Material) bestehend ansieht, ist das Problem der Bestimmung der Stromlinien ein in sich abgeschlossenes. Die Aufgabe lautet dann im allgemeinen dahin, die LAPLACEsche Gleichung zu erfüllen und zu erreichen, daß das Potential an den Elektroden 1, 2, ... konstant gegebene Werte V_1, V_2, ... annimmt, an den übrigen Teilen der Begrenzung aber einen ver-

[1]) F. AUERBACH, Wied. Ann. 3. 498. 1878.

schwindenden Differentialquotienten nach der Normale hat. Macht man die vereinfachende Annahme, daß die Elektroden sehr klein und kugelförmig sind, was für viele physikalische Zwecke ausreicht, dann braucht man nur zu erreichen, daß das Potential in ihnen unendlich von der ersten Ordnung wird; wenigstens wenn die Elektroden nicht nahe beieinander liegen und nur Potentialwerte in einigem Abstande von ihnen in Betracht gezogen werden. Zieht man nur Oberflächenelektroden in Betracht (solche im Inneren werden in physikalischen Fällen nur ausnahmsweise in Frage kommen), so ist es natürlicher, sie als kreisrunde Scheibchen zu behandeln und kann sich dann für sie, statt einer Bedingung für das Potential selbst, auf eine solche für seinen Differentialquotienten beschränken. Übrigens wird sich auch bei ausgedehnten, z. B. linearen Elektroden, in bestimmten Fällen eine Vereinfachung der Bedingungen ergeben.

Für körperliche Leiter gilt eine Anzahl allgemeiner Sätze, von denen die wichtigsten hier angeführt werden mögen:

1. Das Prinzip der Superposition elektrischer Ströme (von dem übrigens oben schon gelegentlich die Rede war); es ist wohl schon frühzeitig stillschweigend angenommen oder sogar mehr oder weniger deutlich ausgesprochen worden, so von SMAASEN[1]) und von E. DU BOIS-REYMOND[2]); aber erst HELMHOLTZ[3]) hat es klar formuliert und in seiner Bedeutung voll erkannt. Es lautet: Wenn in einem beliebigen Systeme von Leitern elektromotorische Kräfte an verschiedenen Stellen vorkommen, so ist die Spannung in jedem Punkte gleich der algebraischen Summe der Spannungen, die jede einzelne Kraft für sich hervorrufen würde, und dasselbe gilt von den Stromkomponenten. Man leitet diesen Satz leicht aus der Form der Grundgleichungen ab und sieht dann zugleich, daß er nicht mehr gilt, wenn die elektromotorischen Kräfte nicht konstant, sondern von der Stromdichte abhängig sind. In neuerer Zeit ist der Satz vielfach angewandt worden, und im obigen sind mehrere Beispiele dafür zu finden.

2. Das Prinzip der elektromotorischen Oberfläche stammt ebenfalls von HELMHOLTZ und lautet: Für jeden Leiter A, in dessen Innerem elektromotorische Kräfte beliebig verteilt sind, läßt sich eine bestimmte Verteilung elektromotorischer Kräfte in seiner Oberfläche angeben, die in jedem angelegten Leiter B dieselben abgeleiteten Ströme hervorbringen würde wie die Kräfte im Inneren von A; die Oberflächenverteilung ist also nach außen hin mit der Innenverteilung äquivalent. Man findet die gesuchte Verteilung, indem man im isolierten Zustande des Körpers A für jeden Oberflächenpunkt die Spannung bestimmt, die er bei den durch die inneren Kräfte erregten Strömen annimmt; der Beweis läßt sich indirekt erbringen, indem man statt der so gefundenen „positiv wirksamen Oberfläche" sich die entsprechende „negativ wirksame" denkt und zeigt, daß diese infolge der KIRCHHOFFschen Beziehungen zusammen mit den inneren Kräften einen in Verbindung gebrachten Leiter B gänzlich unbeeinflußt läßt.

3. Ersatz eines körperlichen Leiters durch einen linearen. Dieser Satz ist eine Folge des vorigen und lautet: Wenn ein körperlicher Leiter mit konstanten elektromotorischen Kräften in zwei bestimmten Punkten seiner Oberfläche mit beliebigen linearen Leitern verbunden wird, so kann man an seiner Stelle immer einen linearen Leiter von bestimmter elektromotorischer Kraft und bestimmtem Widerstande substituieren, der in allen angelegten linearen Leitern genau dieselben Ströme erregen würde wie jener körperliche.[4])

4. Der Reziprozitätssatz, ebenfalls von HELMHOLTZ ausgesprochen, sagt aus: Wählt man im Inneren eines zusammengesetzten, aber elektromotorisch

---

[1]) W. SMAASEN, Pogg. Ann. **69**. 161. 1846; **72**. 435. 1847.
[2]) E. DU BOIS-REYMOND, Unt. üb. tier. Elektrizität, I., p. 647. 1848.
[3]) H. v. HELMHOLTZ, Pogg. Ann. **89**. 212. 1858; Wiss. Abh. **1**. 476.
[4]) G. KIRCHHOFF, Pogg. Ann. **75**. 189. 1848; Ges. Abh., p. 33.

nicht wirksamen Leitersystems zwei beliebige Flächenelemente a und b und erteilt dem a eine elektromotorische Kraft, so fließt durch b ebensoviel Elektrizität wie durch a fließen würde, wenn man dem b die gleiche elektromotorische Kraft verliehen hätte. Der Beweis ergibt sich durch sinngemäße Anwendung des GREENschen Satzes, und zwar nicht bloß für homogene, sondern auch für solche Systeme, deren Teile verschiedene Leitfähigkeit haben, gleichviel, ob die Flächenstücke a und b in einem und demselben Teile oder in zwei verschiedenen liegen. Eine der wichtigsten Anwendungen bezieht sich auf körperliche Systeme, die mit einem Galvanometer verbunden sind, in dessen linearer Leitung die Stromstärke bestimmt werden soll. Kann man nämlich angeben, in welcher Weise sich ein im Galvanometerdraht erregter Strom in dem körperlichen Leiter verteilt, so kann man nun auch die Stärke des Galvanometerstromes bestimmen, der durch jede beliebige Verteilung elektromotorischer Kräfte im körperlichen Leiter erzeugt wird, ohne daß man nötig hat, die Verteilung der Ströme selbst in ihm zu kennen.

5. In gewissem Zusammenhange hiermit stehende, von VOLTERRA[1]) herrührende Sätze von der Vertauschbarkeit der Niveau- und Stromlinien. Diese Vertauschbarkeit an sich ist ja einleuchtend und von POLONI[2]) auch experimentell bestätigt worden; nicht so ohne weiteres die dabei stattfindenden Widerstandsbeziehungen. In jedem der beiden Fälle ist der Widerstand natürlich ein anderer, aber das Produkt beider ist stets gleich $1/\lambda^2 \varepsilon^2$. Dieser merkwürdige Satz erlaubt offenbar den einen Widerstand auch ohne direkte Rechnung zu finden, wenn der andere bekannt ist. Als Beispiel sei folgendes angeführt: Der Widerstand eines ebenen Kreisringes mit den Kreisen als Elektroden ist

$$w = \frac{1}{2\pi\varepsilon\lambda} \lg \frac{R}{r}$$

und folglich der Widerstand eines an einer Stelle durchschnittenen Ringes mit den beiden Schnitträndern als Elektroden

$$w' = \frac{2\pi}{\varepsilon\lambda} \cdot \frac{1}{\lg \frac{R}{r}} .$$

Übrigens gibt es auch Figuren, für die die Widerstände in beiden gekreuzten Fällen denselben Wert haben, z. B. das Quadrat, das Kreuz usw.; in diesen Fällen muß dann der Widerstand offenbar den Wert $1/\lambda\varepsilon$ haben. Man vergleiche hierzu u. a. eine Mitteilung von SAUER.[3])

6. Eine Reihe von Sätzen späterer Autoren, so Sätze von VOLTERRA (a. a. O.) über symmetrische Potentiale und assoziierte Funktionen, mit einer von VASCHY[4]) gegebenen Erweiterung für den Fall, daß auch Kondensatoren im Spiele sind; ferner Untersuchungen von KLEIN, FELICI[5]) u. a.

Die oben stehenden Sätze sind zwar in Anbetracht ihres unmittelbaren Zusammenhanges mit den Grundlagen der Theorie einleuchtend; indessen erscheint eine experimentelle Prüfung doch durchaus nicht überflüssig; sie ist, nachdem schon frühzeitig FECHNER[6]) den Anfang gemacht hatte, von HELMHOLTZ[7]), POLONI (a. a. O.) u. a. durchgeführt worden. In bezug auf die meisten Punkte

[1]) V. VOLTERRA, Atti Acad. Torino **18**. 138 u. 147. 1883; N. Cim. (3) **13**. 119. 1883.
[2]) G. POLONI, Rend. Lomb. **15**. 535. 1882.
[3]) R. SAUER, Elektrotechn. Ztschr. **10**. 351. 1889.
[4]) VASCHY, C. R. **115**. 1280. 1892.
[5]) R. FELICI, Tortolini Ann. 1854, p. 270. Fortschr. d. Phys. 1854, p. 548.
[6]) G. TH. FECHNER, Maßbestimmungen üb. d. galv. Kette, Leipzig 1831, p. 27.
[7]) H. v. HELMHOLTZ, Pogg. Ann. **89**. 359. 1853; Wiss. Abh. **1**. 502.

scheitert dies freilich an der praktischen Ausführbarkeit derartiger Versuche, da man insbesondere die inneren Zustände nicht oder doch nicht in einer für den vorliegenden hinreichend einwandfreien Weise verfolgen kann. Durch ein Verfahren, bei dem Stromstärken lediglich in linearen Leitern gemessen zu werden brauchen, ist es jedoch HELMHOLTZ gelungen, die Bestätigung im allgemeinen zu geben und noch dazu einige wichtige Folgerungen zu ziehen. Auf die Messungen selbst, die u. a. an einem Zylinder aus BUNSENscher Kohle angestellt wurden, kann hier nicht eingegangen werden; ebensowenig auf die Konsequenzen der Sätze für die tierische Elektrizität, die den eigentlichen Anstoß zu den Untersuchungen gegeben hatte.

Das allgemeine Problem der Ströme in körperlichen Leitern ist darum so kompliziert, weil die elektromotorischen Kräfte in beliebiger Konfiguration zueinander stehen können, weil der Widerstand hier zunächst keine Größe von einfach ersichtlicher Bedeutung ist und weil die Stromstärke selbst vektorielle Mannigfaltigkeit besitzt. Man muß deshalb, wie das in dieser Form wohl zuerst MAXWELL[1]) getan hat, die elektromotorische Kraft durch ihre Komponenten X, Y, Z, ebenso die Stromdichte durch ihre Komponenten u, v, w ersetzen und erhält dann, wenn man vom ohmschen Gesetze die lineare Funktionsabhängigkeit übernimmt, an dessen Stelle die drei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} X &= R_1 u + Q_3 v + P_2 w \\ Y &= P_3 u + R_2 v + Q_1 w \\ Z &= Q_2 u + P_1 v + R_3 w \quad , \end{aligned}\right\} \qquad (88)$$

so daß also der Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Stromstärke hier nicht durch eine einzige Konstante, den Widerstand, sondern durch deren neun vermittelt wird; aus leicht ersichtlichen Gründen nennt MAXWELL drei von ihnen, die R, die Koeffizienten des longitudinalen, die sechs anderen, die P und Q, die Koeffizienten des transversalen Widerstandes; das Verhältnis ist etwa das zwischen den Trägheitsmomenten und den Deviationsmomenten oder zwischen den Haupt- und Nebenkonstanten der Elastizität. Ob sich etwa die sechs transversalen Koeffizienten dadurch, daß $P_1 = Q_1$ usw. wird, auf drei reduzieren, wird davon abhängen, ob eine Reziprozität, wie sie oben mit dem Orte festgestellt wurde, auch mit der Richtung stattfindet, was als wahrscheinlich zu bezeichnen ist. Jedoch muß die weitere Erörterung dieser Fragen und der interessanten an sie anschließenden Untersuchungen MAXWELLs unterbleiben.

Auch KIRCHHOFF hat das allgemeine Strömungsproblem behandelt. Ist n die Anzahl der Elektrodenflächen, die der Leiter aufzuweisen hat, sind V_1, V_2, ... die betreffenden Potentialwerte, E_1, E_2, ... die durch die Elektroden eintretenden Elektrizitätsmengen, so hat man die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} V_1 &= a_{11} E_1 + a_{12} E_2 + \ldots + a_{1n} E_n \\ V_2 &= a_{21} E_1 + a_{22} E_2 + \ldots + a_{2n} E_n \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ V_n &= a_{n1} E_1 + a_{n2} E_2 + \ldots + a_{nn} E_n \quad , \end{aligned}\right\} \qquad (89)$$

wo die Konstanten a auf $n(n-1)/2$ unabhängige Größen zurückgeführt werden können. Ist z. B. $n = 4$ und werden die Flächen 1 und 4 mit den Polen einer Kette, 2 und 3 mit einem Drahte vom Widerstande w verbunden, so ist

$$E_3 = -E_2 \text{ und } E_4 = -E_1 \quad ,$$

[1]) J. CLERK MAXWELL, Lehrb. d. Elektr. u. d. Magn., Bd. 1, p. 433.

ferner einerseits

$$V_2 - V_3 = w E_2 \quad ,$$

andererseits

$$V_2 - V_3 = [a_{21} - a_{31} - a_{24} + a_{34}] E_1 + [a_{22} - a_{32} - a_{23} + a_{33}] E_2 \quad ;$$

wird nun zur Abkürzung

$$a_{21} - a_{31} - a_{24} + a_{34} = \varrho \qquad a_{22} - a_{32} - a_{23} + a_{33} = r$$

gesetzt, so ergibt sich die Endformel:

$$\varrho E_1 = (w - r) E_2 \quad ; \tag{90}$$

je nach der Form des Leiters und der Lage der Elektroden wird man die Größe r als den Widerstand oder als den Hauptwiderstand oder nur überhaupt als einen Widerstand des Leiters bezeichnen können.

Sind auf der Oberfläche des Leiters nur zwei Flächenstücke vorhanden, in denen Elektrizität ein- oder ausfließt, in denen also das Potential je einen konstanten Wert hat, während der ganze übrige Teil der Oberfläche aus Stromlinien gebildet ist, so hat der Widerstand einen ganz bestimmten Wert; er ist nämlich das Verhältnis der Differenz der beiden genannten Potentialwerte zur Ergiebigkeit der Quelle, in Formel:

$$w = \frac{V_2 - V_1}{\lambda \int ds \, \frac{\partial V}{\partial n}} \quad . \tag{91}$$

Diese Formel tritt hier an die Stelle der geometrischen Definition des Widerstandes, wie sie bei linearen Leitern sehr einfach, hier aber ohne Spezialisierung nicht möglich ist. Ist der Körper nicht homogen, besteht er aber aus in sich homogenen Schichten, die in Niveauflächen aneinandergrenzen, so muß man den Widerstand aus dem der einzelnen Schichten, unter Beachtung der verschiedenen Werte von λ und der an den Grenzflächen etwa auftretenden elektrischen Differenzen, durch Summierung bilden. Zur weiteren Orientierung über das allgemeine Problem sei auf die Darstellungen und Untersuchungen von F. Neumann, H. Weber, Riemann-Weber, Cohn und Debye verwiesen.[1]

26. Die vorstehende Theorie ist für zahlreiche Fälle bestimmt geformter Leiter spezialisiert worden und hat dabei zu vielen, großenteils auch für die Praxis wichtigen Ergebnissen geführt. Es muß hier an einer kleinen Auswahl genügen.

Den Fall der Kugel hat Hicks[2]) bearbeitet. Ist der Kugelradius R, der Radiusvektor des betrachteten Punktes gleich r, sind seine Abstände von Quelle und Senke d bzw. d', und die Winkel seines Radiusvektors mit denen nach Quelle und Senke ϑ und ϑ', so ist das Potential:

$$V = c \left[\frac{2}{d} - \frac{2}{d'} - \frac{1}{R} \lg \frac{R - r \cos\vartheta + d}{R - r \cos\vartheta' + d'} \right] \quad . \tag{92}$$

Die Niveauflächen sind Kugelflächen (außer, wenn die Elektroden sehr nahe beieinander liegen), die Stromlinien bilden komplizierte räumliche Büschel von Kreis-

[1]) F. Neumann, Vorl. üb. d. Theorie d. Potentials, Leipzig 1887. — Riemann-Weber, Die partiellen Diff.-Gleichungen d. math. Phys., Braunschweig 1900, p. 468. — H. Weber, Crelle J. **75**. 75. 1872; **76**. 1. 1873; **79**. 1. 1875. — E. Cohn, D. elektromagn. Feld, Leipzig 1900. — P. Debye, Enz. d. math. Wiss., V., 2, p. 393, 1910.

[2]) W. Hicks, Mess. of math. 1883, p. 183; Beibl. 1884, p. 226.

linien. Liegen ferner Quelle und Senke im Zentriwinkelabstand ε voneinander, so ist der Widerstand zwischen zwei, die Elektroden umschließenden Kreisen vom Radius a bzw. b (Radien der hier angelöteten Drähte):

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda R}\left[2R\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}\right) + \lg\frac{R^2}{ab} + 2\lg\left(2\sin^2\frac{\varepsilon}{2} + 2\sin\varepsilon\right) - \frac{2}{\sin\varepsilon}\right] \qquad (92\text{a})$$

und in dem besonderen Falle, daß die Drähte an den Enden eines Durchmessers ansetzen ($\varepsilon = \pi / 2$):

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda R}\left[2R\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}\right) + \lg\frac{9R^2}{ab} - 2\right] \quad ; \qquad (92\text{b})$$

die Klammer enthält nur die Verhältnisse R / a und R / b; ändert man also Kugelradius und Zuführungsradien in gleichem Verhältnisse, so ist der Widerstand der Kugel mit ihrem Radius umgekehrt proportional.

Läßt man den Kugelradius unendlich werden und ist jetzt s der Linearabstand der Elektroden voneinander, so ist der Widerstand des unendlichen Halbraums, in dessen Oberfläche Quelle und Senke liegen:

$$w = \frac{1}{2\pi\lambda}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}-\frac{2}{s}\right) \quad . \qquad (93)$$

Auch der Außenraum einer Kugel, der Raum einer Kugelschale von endlicher Dicke, sowie der Außenraum zwischen zwei Kugeln ist ähnlich zu behandeln; es sei aber der Kürze halber auf die unten folgende Widerstandstabelle verwiesen.

Für die Kugel ist auch noch auf eine Arbeit BELTRAMIS hinzuweisen.[1])

Für ein Parallelepipedum hat GREENHILL[2]) das Potential abgeleitet. Sind a, b, c die Kanten, x, y, z die Koordinaten des betrachteten Punktes, x_1, y_1, z_1 die der Quelle, x_4, y_4, z_4 die der Senke, alle bezogen auf einen Eckpunkt des Parallelpipedums als Anfangspunkt, endlich sei die Ergiebigkeit gleich 1, dann ist das Potential:

$$V = \frac{1}{32\,abc\lambda}\int_0^\infty du\,(F_1 - F_4) \quad , \qquad (94)$$

wo F_1 den Wert:

$$\begin{aligned} F_1 = &\left[\vartheta_3\left(\frac{x-x_1}{2a}\ \frac{i\pi u}{4a^2}\right) + \vartheta_3\left(\frac{x+x_1}{2a}\ \frac{i\pi u}{4a^2}\right)\right] \\ \cdot &\left[\vartheta_3\left(\frac{y-y_1}{2b}\ \frac{i\pi u}{4b^2}\right) + \vartheta_3\left(\frac{y+y_1}{2b}\ \frac{i\pi u}{4b^2}\right)\right] \\ \cdot &\left[\vartheta_3\left(\frac{z-z_1}{2c}\ \frac{i\pi u}{4c^2}\right) + \vartheta_3\left(\frac{z+z_1}{2c}\ \frac{i\pi u}{4c^2}\right)\right] \quad , \end{aligned}$$

F_4 den entsprechenden Wert hat und ϑ_3 die bekannte Thetafunktion:

$$\vartheta_3(w, \tau) = \sum_{\nu=-\infty}^{\nu=+\infty} e^{\nu(2w+\nu\tau)\pi i}$$

ist. Liegt z. B. die Quelle in 0, 0, 0, die Senke in 0, 0, c, so erhält man:

---

[1]) E. BELTRAMI, Atti R. Ist. Lomb. (2) **17**. 588. 1884.

[2]) GREENHILL, Proc. Cambr. phil. Soc. 1879, p. 293.

$$V = \frac{1}{2abc\lambda}\int_0^\infty \vartheta_3\left(\frac{x}{2a}, \frac{i\pi u}{4a^2}\right)\vartheta_3\left(\frac{y}{2b}, \frac{i\pi u}{4b^2}\right)\vartheta_2\left(\frac{z}{c}, \frac{i\pi u}{c^2}\right)du \quad , \qquad (94\text{a})$$

wo

$$2\vartheta_2(2w, 4\tau) = \vartheta_3(w, \tau) - \vartheta_3(w \pm \tfrac{1}{2}, \tau)$$

ist; und für den Widerstand, wenn $\vartheta_0(w, \tau) = \vartheta_3(w \pm \frac{1}{2}, \tau)$ ist:

$$W = \frac{1}{abc\lambda}\int_0^\infty \vartheta_0\left(\frac{i\pi u}{4a^2}\right)\cdot\vartheta_3\left(\frac{i\pi u}{4b^2}\right)\cdot\vartheta_2\left(\frac{i\pi u}{c^2}\right)du \quad . \qquad (94\text{b})$$

Diese Formel hat KIRCHHOFF[1]) für den Fall, wo c mindestens doppelt so lang ist wie a und b, die ihrerseits gleich sein sollen, näher entwickelt und den Widerstand durch gut konvergierende Reihen dargestellt; für den Grenzfall $a = b = \frac{c}{2}$ wird sehr einfach:

$$W = \frac{8}{a\pi^2\lambda}\sum(-1)^\nu\frac{1}{2\nu+1} = \frac{1}{a\lambda}\cdot 1{,}273 \quad . \qquad (94\text{c})$$

Was den Zylinder, speziell den Kreiszylinder betrifft, so bietet er, je nach der Lage der Elektroden, sehr verschiedene Probleme dar und ist daher vielfach bearbeitet worden; zuerst von RIEMANN (s. weiter unten), dann von H. WEBER[2]), später von KIRCHHOFF u. A. (s. unten). KIRCHHOFF führte die Rechnung durch für den Fall, daß der Strom an den Enden der Mittellinie zugeführt wird und die beiden anderen Elektroden an den Enden einer Erzeugenden liegen. Indem er die Größe der Elektroden nur in erster Annäherung berücksichtigt, erhält er mittelst der Formeln für die Entwickelung einer Funktion nach BESSELschen Funktionen das Potential in der Form:

$$V = \frac{Ea}{\pi\lambda}\left[\frac{z}{a} + \sum\frac{\sin\lambda_\nu\frac{z}{a}}{\cos\lambda_\nu\frac{h}{a}}\,\frac{J_0\left(\lambda_\nu\frac{r}{a}\right)}{\lambda_\nu J^2(\lambda_\nu)}\right] \quad , \qquad (95)$$

wo r und z die Zylinderkoordinaten, a und h Radius und Höhe, J_0 die BESSELsche Funktion nullter Ordnung und die λ die Wurzeln der Gleichung $J_0' = 0$ sind. Für den Widerstand ergibt sich dann, und zwar schon dann ziemlich genau, wenn h nur ein mäßiges Vielfaches von a ist:

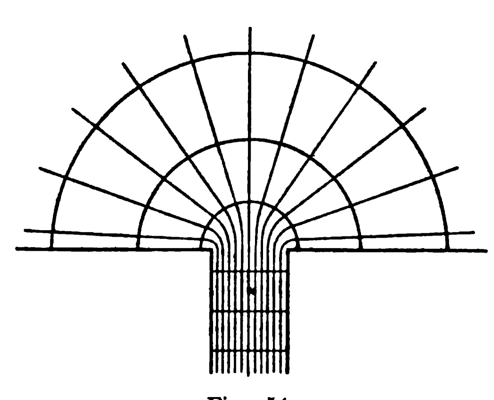
$$W = \frac{1}{\pi\lambda a}\,\frac{h}{a}\left(1 - \frac{a}{h}\cdot 0{,}77\right) \quad . \qquad (95\text{a})$$

Das praktisch wichtigste Problem, das der Zylinder darbietet, ist das des sogenannten Ausbreitungswiderstandes. Hierunter versteht man den Widerstand eines Zylinders, der an einem seiner Enden in den unendlichen Halbraum übergeht, praktisch gesprochen also den Widerstand eines zylindrischen Stabes oder Drahtes, der in eine breite Platte oder in einen voluminösen Körper über-

[1]) G. KIRCHHOFF, Pogg. Ann. **75**. 189. 1848; Ges.-Abh., p. 33; Berl. Mon.-Ber. 1880; Ges. Abh., p. 66 und Nachtrag p. 1. — Vgl. auch G. KIRCHHOFF u. G. HANSEMANN, Wied. Ann. **13**. 406. 1881; — Ferner: APPEL u. CHERVET, C. R. **98**. 98. 1884; Ann. chim. phys. (6) **1**. 259. 1884. — H. NIEBOUR In.-Diss. Leipzig 1886; Grunerts Archiv (2) **4**. 337. 1886.

[2]) H. WEBER, Crelle J. **75**. 75. 1872; **76**. 1. 1873.

geht. Der Widerstand einer derartigen Kombination ist offenbar nicht einfach gleich der Summe der beiden Einzelwiderstände, sondern größer, weil, wie die Figur 54 andeutet, die Stromlinien erst den Übergang vom geradlinig parallelen Verlauf zum (eben oder räumlich) radialen Verlauf, die Niveaulinien den entsprechenden Übergang von Ebenen in Kreise bzw. Kugeln bewerkstelligen müssen; der breite Körper tritt also nicht sofort mit seinem vollen Querschnitt in Aktion, sondern zunächst nur mit einem Querschnitte gleich dem des Zylinders, der sich erst allmählich erweitert. Das Problem, das theoretisch von MAXWELL [1]) und Lord RAYLEIGH [2]), experimentell von MASCART, DE NERVILLE und BENOIT [3]), KOHLRAUSCH [4]) (von diesen bei Gelegenheit ihrer Ohmbestimmungen) sowie im Hinblick auf das Problem selbst von SHRADER [5]) behandelt worden ist, bietet, von seiner praktischen Wichtigkeit ganz abgesehen, insofern auch ein hohes theoretisches Interesse dar, als es mutatis mutandis identisch ist mit dem der Strömung einer inkompressibeln Flüssigkeit durch eine zylindrische Röhre in den freien Raum sowie mit dem der Töne einer offenen Pfeife, bei der bekanntlich ebenfalls eine Korrektion an der Länge anzubringen ist (man vergleiche die Untersuchungen von HELMHOLTZ und KIRCHHOFF). Der Gedankengang der Berechnung ist der, daß man statt V zwei Funktionen W_1 und W_2 betrachtet, die alle Eigenschaften von V haben mit der einzigen Ausnahme, daß an der Übergangsstelle von Stab und Platte, wo V mit seinen Differentialquotienten wie überall stetig sein muß, W_1 mit seinen Differentialquotienten bzw. W_2 ohne diese unstetig wird; offenbar ist es leichter, diese Funktionen anzugeben, als V selbst. Durch die eine erhält man eine untere, durch die andere eine obere Grenze für den Widerstand. Ist der Radius des Drahtes a, seine Länge l, λ die Leitfähigkeit des Drahtes, λ' die des ausgedehnten Körpers, so erhält man nach MAXWELL:



Figur 54.

$$\frac{1}{\pi\lambda a^2}\left(l+\frac{\lambda}{\lambda'}\frac{\pi}{4}a\right) < w < \frac{1}{\pi\lambda a^2}\left(l+\frac{\lambda}{\lambda'}\frac{3\pi}{8}a\right) \tag{96}$$

oder ausgerechnet, wenn der Einfachheit halber λ' gleich λ gesetzt wird:

$$\frac{1}{\pi\lambda a^2}(l+0{,}785\,a) < w < \frac{1}{\pi\lambda a^2}(l+0{,}849\,a) \quad . \tag{96a}$$

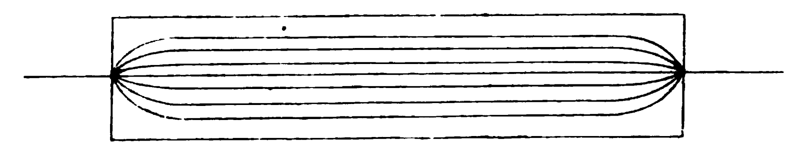
Das erste Glied in jedem dieser Ausdrücke ist, wie man sieht, der Widerstand des Drahtes für sich, das zweite Glied stellt also den Zusatzwiderstand wegen des Überganges in die Platte dar; dies ist der Ausbreitungswiderstand. Die Grenzen liegen ja recht weit auseinander; in zweiter Annäherung hat aber Lord RAYLEIGH später für die obere Grenze den Faktor 0,824 gefunden, und auch

1) J. CL. MAXWELL, Lehrb. d. El. u. d. Magn. Art. 307—309.
2) Lord RAYLEIGH, Trans. R. Soc. 1871, p. 77; Proc. Lond. Math. Soc. 7. 74. 1875; Scient. Papers 1. p. 272.
3) E. MASCART, DE NERVILLE u. BENOIT, Résumé usw., 1884, p. 66.
4) F. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. 35. 718. 1888.
5) W. SHRADER, In.-Diss Straßburg 1891; Wied. Ann. 44. 222. 1891.

die untere Grenze läßt sich auf Grund gewisser Betrachtungen noch etwas hinaufrücken, so daß man sagen kann: man erhält die korrigierte Länge, indem man zur wirklichen Länge zwei Fünftel der Drahtdicke hinzufügt; bei relativ dicken Stäben kann das eine recht erhebliche Korrektion werden. Besteht die Platte aus einem anderen Material wie der Stab, so ist das Zusatzglied kleiner oder größer, je nachdem der Körper besser oder schlechter leitet wie der Stab selbst.

Von den experimentellen Messungen der Korrektion sind die von MASCART mit Quecksilber, die von KOHLRAUSCH mit einem Elektrolyten, die von SHRADER nach beiden Methoden ausgeführt worden; die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß die zu messende Größe wegen ihrer Kleinheit leicht von Temperatureinflüssen überdeckt wird. Das Endergebnis SHRADERS ist aber trotzdem sehr befriedigend; mit Quecksilber ergab sich 0,804, mit $KHSO_4$ (das einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten hat) 0,805, also beides fast identisch und in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Dem Ausbreitungswiderstande gewissermaßen entgegengesetzt ist der Verengerungswiderstand, der auftreten muß, wenn ein Zylinder in einen wesentlich dünneren Draht übergeht; wie aus der Figur 55 ersichtlich ist, muß auch



Figur 55.

hier eine positive Korrektion auftreten, weil die Stromlinien sich schon gegen Ende des dicken Stabes hin zusammenziehen, um in den Draht überzugehen, weil also das letzte Stück des Stabes nicht mehr mit seinem wirklichen, sondern mit einem sich allmählich einschnürenden Querschnitte in Betracht kommt. Der von KIRCHHOFF betrachtete, oben erwähnte Fall ist in etwas anderer Weise formuliert und gibt daher eine negative Korrektion, d. h. der Widerstand ist kleiner als er sein sollte; immerhin liegt hier ein gewisser Widerspruch vor, der noch weiterer Aufklärung bedarf.

Verwandt mit diesem Problem ist das der Korrektion, die man einführen muß, wenn der Strom nacheinander durch zwei Zylinder von verschiedenem Querschnitte fließt. Für den Fall, daß es sich um zwei aufeinandergesetzte rechtwinkelige Prismen handelt, die beide gleiche Querschnittsfläche haben, hat LEES[1]) die Korrektion berechnet.

27. Da der verfügbare Raum nicht hinreicht, um alle Fälle körperlicher Strömung in ähnlicher Weise wie die bisherigen zu skizzieren, muß es genügen, hier eine in zahlreichen Fällen anwendbare Tabelle anzugliedern, die den Widerstand verschiedener Konfigurationen enthält und dann an die Tabelle die nötigsten Erläuterungen zu knüpfen.

Widerstand einiger körperlicher Leiter.

1. Kugel vom Radius r zwischen diametral entgegengesetzten Elektroden vom Radius a:

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda r}\left(\frac{4r}{a} + \lg\frac{9r^2}{a^2} - 2\right) \quad . \qquad (97$$

[1]) H. LEES, Phil. Mag. (6) 16. 734. 1908.

2. Kugel vom Radius r zwischen zwei Elektroden im Zentriwinkelabstand 2ε und vom Radius a:

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda r}\left[\frac{4r}{a} + \lg\frac{r^2}{a^2} + 2\lg\left(2\sin^2\frac{\varepsilon}{2} + 2\sin\varepsilon\right) - \frac{2}{\sin\varepsilon}\right] \quad . \tag{98}$$

3. Kugelschale in Richtung der Radien, R und r äußerer und innerer Radius, $d = R - r$ Schalendicke:

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) = \frac{1}{4\pi\lambda}\,\frac{R-r}{Rr} = \frac{1}{4\pi\lambda}\,\frac{d}{Rr} \quad . \tag{99}$$

4. Unendlicher Raum zwischen einer kleinen Kugel vom Radius r und der unendlichen Kugelfläche (aus dem vorigen Falle für $R = \infty$ erhältlich):

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda r} \quad . \tag{100}$$

5. Unendlicher Raum mit zwei kleinen Kugeln vom Radius r und Abstand d als Quelle und Senke:

$$w = \frac{1}{2\pi\lambda}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{d}\right) \quad , \tag{101}$$

speziell wenn d groß gegen r ist:

$$w = \frac{1}{2\pi\lambda r} \quad . \tag{101a}$$

6. Unendliche Halbebene, zwischen zwei oberflächlichen Elektroden vom Linearabstande d und vom Radius r:

$$w = \frac{1}{\pi\lambda}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{d}\right) \quad , \tag{102}$$

speziell, wenn d groß gegen a ist:

$$w = \frac{1}{\pi\lambda r} \quad . \tag{102a}$$

7. Hohlzylinder mit den beiden Oberflächen als Quelle und Senke, Radien R und r, Höhe h:

$$w = \frac{1}{2\pi\lambda h}\lg\left(\frac{R}{r}\right) \quad . \tag{103}$$

8. Unendlicher Raum zwischen einer Zylinderfläche und der koaxialen unendlichen Zylinderfläche (aus dem vorigen für $R = \infty$ erhältlich):

$$w = \lg\infty \quad . \tag{104}$$

9. Unendlicher Raum zwischen einer kleinen Kreisplatte vom Radius r und der unendlichen Kugel:

$$w = \frac{1}{8\lambda r} \quad . \tag{105}$$

10. Unendlicher Halbraum zwischen einer kleinen oberflächlichen Kreisplatte vom Radius r und der unendlichen Halbkugel:

$$w = \frac{1}{4\lambda r} \quad . \tag{106}$$

11. Unendlicher Halbraum zwischen zwei oberflächlichen rechteckigen Platten von den Seiten a und $n a$, wenn zur Abkürzung $N = (1 + n)^2 - 8 n / \pi$ gesetzt wird, angenähert:

$$w = \frac{1}{\pi \lambda a \sqrt{N}} \lg \frac{n + 1 + \sqrt{N}}{n + 1 - \sqrt{N}} \quad . \tag{107}$$

12. Abgestumpfter Kegel zwischen den beiden ebenen, auf der Achse senkrechten Endflächen, Länge l, Enddicken D und d:

$$w = \frac{4 l}{\lambda \pi D d} \quad . \tag{108}$$

13. Unendlicher Halbraum zwischen einer kleinen Kugel, Radius a, im Abstande d von der Oberfläche, und der unendlichen Halbkugel, angenähert:

$$w = \frac{1}{4 \pi \lambda} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{2 d} \right) \quad , \tag{109}$$

aber nur, solange d groß gegen a ist; rückt die Kugel der Oberfläche näher, so wird das zweite Glied unbrauchbar, das erste aber wird wegen des Faktors vor der Klammer nach und nach doppelt so groß, so daß man schließlich $w = 1 / 2 \pi \lambda a$ erhält.

14. Unendlicher Halbraum zwischen zwei Kugeln, Radien a und b, in den Tiefen d und e unter der Oberfläche, wenn s ihr Abstand voneinander und s' der Abstand der einen von dem Spiegelbilde der anderen ist:

$$w = \frac{1}{4 \pi \lambda} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{2 d} + \frac{1}{2 e} - \frac{2}{s} - \frac{2}{s'} \right) \quad . \tag{110}$$

15. Ellipsoid und zwar: a) in der Stromrichtung abgeplattetes Rotationsellipsoid:

$$w = \frac{1}{4 \pi \lambda \sqrt{a^2 - c^2}} \left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg} \frac{c}{\sqrt{a^2 - c^2}} \right) \quad ; \tag{111}$$

b) verlängertes:

$$w = \frac{1}{8 \pi \lambda \sqrt{c^2 - a^2}} \lg \frac{c + \sqrt{c^2 - a^2}}{c - \sqrt{c^2 - a^2}} \quad ; \tag{111a}$$

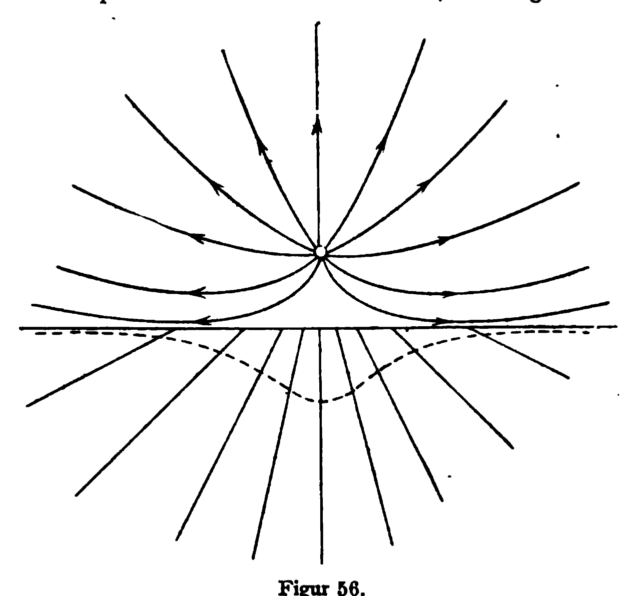
wegen der Bedingungen, unter denen diese Formeln gelten und wegen ihrer Spezialisierung für Scheibe und Zylinder vergleiche man einen Aufsatz von Oberbeck.[1])

Interessant, wenn auch leicht verständlich, ist zunächst die Feststellung, daß der Widerstand von Räumen, die sich sphärisch ins Unendliche erstrecken (4—6, 9—11, 13, 14), ein endlicher, dagegen der eines sich zylindrisch ins Unendliche erstreckenden Raumes (8) logarithmisch unendlich ist.

Eine ganze Anzahl der obigen Formeln findet Anwendung auf das Problem des Erdwiderstandes, beispielsweise für die Frage der Rückleitung durch die

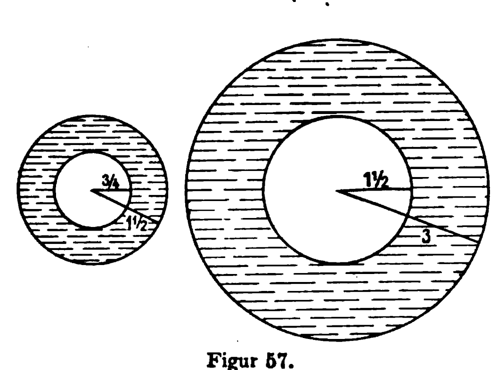
[1]) A. Oberbeck, El. Ztschr. 4. 216. 1883.

Erde (oder das Wasser) in der Telegraphie. Ob man dabei die Erde als Vollraum oder als Halbraum anzusehen habe, wird davon abhängen, wie weit man die Erdplatten in die Erde versenkt, im allgemeinen wird sich der Zahlenwert des Widerstandes zwischen den beiden für diese Grenzfälle durch die obigen Formeln bestimmten Werten halten, meist aber wesentlich näher den Halbraumwerten. Das Bemerkenswerteste an den Formeln ist, daß nach ihnen der Widerstand von der Entfernung zwischen den Erdplatten nicht abhängt, was zwar in der Wirklichkeit nur mit roher Annäherung erfüllt sein wird, aber doch die bekannten, anfangs verblüffenden Verhältnisse der Praxis verständlich macht; außerdem ist der Widerstand desto kleiner, je größer die Lineardimensionen der Platten genommen werden. Der dabei auftretende Widerstand des Erdreichs, d. h. der Erdfeuchtigkeit, also die Konstante $1/\lambda$, beträgt im Mittel etwa hundert Millionen Ohm, kann aber je nach Bodenart usw. auf ein Drittel herunter und bis zum Dreifachen hinaufgehen.



Figur 56.

Für den Fall 13 hat DEBYE[1]) auch die Potentialverteilung berechnet, und zwar auch für den Außenraum (die andere Hälfte des unendlichen Raumes); in Figur 56 ist der Verlauf der Kraftlinien in beiden Raumteilen veranschaulicht; die gestrichelte Linie stellt die mit dem Strome verbundene statische Ladung der Oberfläche dar. Bei dieser Gelegenheit sei auch auf die Beziehung zwischen dem Widerstande, der elektrostatischen Kapazität und der Dielektrizitätskonstante hingewiesen, die E. COHN[2]) abgeleitet hat.



Figur 57.

Die Formel 7 findet u. a. Anwendung auf den Widerstand derjenigen galvanischen Elemente, die, wie die meisten, in Zylinderform gebaut sind; der wesentliche und gewöhnlich allein in Betracht kommende Teil dieses Widerstandes ist nämlich der der Flüssigkeit zwischen den beiden metallischen Zylinderoberflächen (wobei allerdings die trennende poröse Schicht sinngemäß zu berücksichtigen ist). Der Widerstand ist, wie man sieht und erwarten konnte, mit der Höhe des Elementes umgekehrt proportional; dagegen ist es interessant, zu konstatieren,

---

[1]) P. DEBYE, Enz. d. math. Wiss. V., 2., p. 393, 1910.
[2]) E. COHN, Das elektromagnetische Feld, Leipzig 1900.



daß er nicht von den Radien, also auch nicht von der Dicke der Schicht, sondern lediglich von dem Verhältnisse der Radien abhängt; er ist also für zwei Elemente, z. B. für die beiden in Figur 57 im Querschnitte skizzierten, der gleiche, auch wenn sie sehr verschiedene Dimensionen haben, wenn sie nur einander ähnlich sind; es ist das natürlich eine Folge des Umstandes, daß bei dem hochdimensionierten Elemente zwar der Stromweg, der durchschnittliche Querschnitt aber in gleichem Verhältnisse größer ist; bei der Kugelschale ist das nicht mehr der Fall, hier hängt daher der Widerstand, wie die Formel 4 lehrt, von den Radien selbst ab.

Die Formel 12, betreffend den abgestumpften Kegel, läßt sich anwenden auf den Widerstand von Drähten oder Quecksilbersäulen, deren Dicke nicht völlig gleichmäßig ist, sondern sich gleichförmig ändert; nimmt das Kaliber abwechselnd zu und ab, so muß man den Widerstand aus dem der einzelnen, für sich konischen Teile zusammensetzen, worüber man Ausführliches in einer Arbeit von WEINSTEIN[1]) findet. Wie die Formel lehrt, muß man als Dicke desjenigen Zylinders, der mit dem Konus den gleichen Widerstand hat, nicht, wie man meinen könnte und auch vielfach getan hat, den arithmetischen Mittelwert der Enddicken des Konus nehmen, auch nicht den Mittelwert der Endquerschnitte als Zylinderquerschnitt; man muß vielmehr das geometrische Mittel der Enddicken als Dicke nehmen. Der Fehler, den man in einem der beiden ersteren Verfahren macht, ist leicht anzugeben; nennt man nämlich den Widerstand nach dem ersten Verfahren w', den nach dem zweiten w'', so hat man:

$$w' = \frac{16\,l}{(D+d)^2\pi\lambda} = \frac{4\,l}{\left[D\,d + \frac{(D-d)^2}{4}\right]\pi\lambda}\,, \tag{112}$$

$$w'' = \frac{8\,l}{(D^2+d^2)\pi\lambda} = \frac{4\,l}{\left[D\,d + \frac{(D-d)^2}{2}\right]\pi\lambda}\,, \tag{112a}$$

begeht also den relativen Fehler

$$f' = \frac{\left(1-\frac{d}{D}\right)^2}{4\frac{d}{D}} \quad \text{bzw.} \quad f'' = \frac{\left(1-\frac{d}{D}\right)^2}{2\frac{d}{D}}\,, \tag{112b}$$

z. B. für folgende Werte des Verhältnisses d/D (unabhängig von der Länge) die darunterstehenden relativen Fehler in Prozenten:

$d/D =$	0,99	0,9	0,8	0,75	0,667	0,5
$f' =$	0,000025	0,0028	0,0125	0,021	0,042	0,125
$f'' =$	0,00005	0,0056	0,025	0,042	0,083	0,25 ;

der relative Fehler nimmt also rapide zu und ist überdies bei dem Querschnittverfahren doppelt so groß wie bei dem Dickenverfahren. Bei irgendwie stärker konischen Leitern wird man also für genauere Zwecke sich der geringen Mühe unterziehen müssen, das geometrische Mittel zu bilden.

Wie die Verbreitung von Strömen in Flächen, so ist auch die in körperlichen Leitern mehrfach experimentell studiert worden; freilich ist die Methodik hier begreiflicherweise komplizierter, da man in das Innere eines dreidimensionalen

[1] B. WEINSTEIN, Elektrotechn. Ztschr. 9. 25. 1888.

Körpers eindringen und den Ort in ihm festlegen muß. Am bequemsten ist es natürlich, Flüssigkeiten anzuwenden, wozu man, falls sich Quecksilber nicht eignet, irgendeinen Elektrolyten wählt; man muß dann aber möglichst mit Wechselströmen operieren und auch sonst mancherlei Fehlerquellen ausschließen. Es kann auf diese Arbeiten, von denen die von ADAMS[1]) hervorgehoben sei, hier nicht näher eingegangen werden. Das Interesse an diesen Untersuchungen tritt auch etwas in den Hintergrund gegenüber den schönen Beobachtungen und Phänomenen, von denen nunmehr die Rede sein soll.

28. Dieses Phänomen ist unter dem Namen der Nobilischen Ringe berühmt geworden. Wenn man auf den Boden eines weiten Gefäßes aus nichtleitender Substanz eine sorgfältig gereinigte und polierte Metallplatte, etwa von Neusilber, legt, ihrem Mittelpunkte das Ende eines von oben herabreichenden und fast bis zur Spitze in einer Glasröhre steckenden Platindrahtes sehr nahe, d. h. in einer Entfernung von etwa einem bis zu drei Millimetern gegenüberstellt, und nunmehr das Gefäß mit einer gesättigten Lösung von Bleioxyd in Kali (spezifisches Gewicht 1,2 bei 15°) füllt, so bringt der Strom einer kräftigen Batterie, etwa sechs bis acht GROVEsche oder BUNSENsche Elemente oder einige Akkumulatoren, deren positiver Pol mit der Platte, deren negativer mit dem Drahte verbunden wird, auf der Platte um den unter dem Drahtende befindlichen Punkt als Mittelpunkt ein farbenprächtiges Ringsystem hervor, dessen Farbenfolge mit der der NEWTONschen Ringe im durchgehenden Lichte übereinstimmt. Diese Ringe, die von NOBILI[2]) im Jahre 1834 entdeckt wurden und von ihm ihren Namen erhalten haben, wurden mittelst der obigen Anordnung von E. BECQUEREL[3]) und seitdem von verschiedenen Experimentatoren und unter mannigfaltiger Abänderung der Versuchsbedingungen studiert, während gleichzeitig die Theorie der Erscheinung mehr und mehr vervollkommnet, jedoch erst in neuerer Zeit zu einem gewissen Abschluß gebracht wurde.

Zunächst überzeugt man sich leicht, daß die Ringe die optische Wirkung der an verschiedenen Stellen der Platte durch die elektrolytische Wirkung des in ihr zirkulierenden Stromes in verschiedener Dicke abgeschiedenen Substanzen, z. B. im obigen Falle des Bleisuperoxyds, darstellt. Ferner ist einleuchtend, daß die Schichtdicke, und damit die Farbe, von der Stromstärke bzw. der Stromdichte an der betreffenden Stelle abhängen wird, wenn sie ihr auch nicht gerade oder wenigstens nicht mit Genauigkeit proportional sein wird; jedenfalls sind hiernach die Ringe Kurven gleicher Stromstärke bzw. gleicher Stromdichte. Es kommt also darauf an, die Stromstärke in den einzelnen Plattenpunkten oder, da in dem obigen einfachen Falle jedenfalls radiale Symmetrie herrscht, die Stromstärke als Funktion des Abstandes von dem Mittelpunkte zu ermitteln, wobei man aber von der Strömung in dem ganzen von Flüssigkeit erfüllten Raume auszugehen hat. Bei dieser Berechnung hat man anfänglich verschiedene Fehler gemacht, so nahm man an, daß, da doch die Elektrizität durch das punktförmige aus dem Glasrohre herausragende Drahtende in den Raum eintrete, die Niveauflächen Kugeln um diesen Punkt als Mittelpunkt sein müßten. Die richtige Theorie verdankt man erst RIEMANN.[4])

RIEMANN betrachtet die Metallplatte als unbegrenzt und die über ihr ruhende Flüssigkeit als den unendlichen Halbraum erfüllend; in diesem befindet sich eine punktförmige Elektrode. Nach der oben entwickelten Methodik muß man sich daher den Halbraum zu einem Vollraum ergänzt denken und zu der Elektrode

---

[1]) W. G. ADAMS, Proc. R. Soc. 1875; Phil. Mag. (4) **50.** 548.

[2]) L. NOBILI, Memorie ed osservazioni, Firenze, Bd. I, p. 56, 1834; Biblioth. de Genève **59.** 263 u. 416. 1835; Pogg. Ann. **9.** 183; **10.** 392.

[3]) E. BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) **13.** 342. 1845.

[4]) B. RIEMANN, Pogg. Ann. **95.** 130. 1855; Ges. Werke, Leipzig 1876, p. 54.

ihr Spiegelbild hinzufügen. Das Potential ergibt sich dann in Form einer unendlichen Reihe; und zwar, wenn z die vertikale Koordinate, r die horizontale Koordinate von der Symmetrieachse aus, h die Höhe der Flüssigkeitssäule, d der Abstand der Elektrode von der Platte ist:

$$V = \frac{E}{2\pi\lambda} \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} (-1)^m \left[\frac{1}{\sqrt{r^2+(z+2mh-d)^2}} - \frac{1}{\sqrt{r^2+(z+2mh+d)^2}} \right]; \quad (113)$$

eine Reihe, die desto rascher konvergieren wird, je größer h gegenüber den anderen Längen ist; wir nehmen an, daß man mit den beiden ersten Gliedern der Reihe auskommt. Differenziert man nun unter dieser Voraussetzung den obigen Ausdruck, um die Stromdichte an der Platte zu erhalten, nach z und setzt dann z gleich null, so ergibt sich

$$\varrho = \frac{E}{2\pi} \frac{d}{(d^2+r^2)^{3/2}} \quad . \quad (114)$$

Liegt dagegen die Elektrode in der Oberfläche der Flüssigkeit und handelt es sich um die Stromdichte für größere r, also für mehr seitliche Punkte, so muß man in eine trigonometrische Reihe entwickeln, deren Koeffizienten BESSELsche Funktionen werden; bei gewissen Vernachlässigungen kommt man dabei zu der Formel:

$$\varrho = \frac{E}{2} \frac{1}{h\sqrt{rh}} e^{-\frac{\pi}{2}\frac{r}{h}} \quad . \quad (114a)$$

BEETZ[1]) hat diese beiden Formeln in der Weise geprüft, daß er den innersten Ring der NOBILIschen Figur ausmaß, die übrigen hieraus berechnete und mit den ebenfalls ausgemessenen verglich, wobei er jedoch eine nur sehr unvollkommene Übereinstimmung erhielt. Die beiden wesentlichen Gründe hierfür sind die Unrichtigkeit der Voraussetzung, daß das Potential in der Grenzfläche konstant sei sowie die Nichtberücksichtigung der an der Grenze von Metallplatte und Flüssigkeit auftretenden Polarisation. Die späteren Theorien von WILD, H. WEBER, HEINE und DITSCHEINER[2]) suchten daher diese Punkte zu berücksichtigen und gelangten auch tatsächlich wenigstens nach gewissen Richtungen hin zu einer besseren Darstellung der Beobachtungen.

Bald darauf wurde das Interesse an dem Problem von neuem angeregt durch sehr elegante Versuche, die GUÉBHARD[3]) anstellte und durch die Ansicht, die er an sie knüpfte. Die Versuchsbedingungen sind hier im übrigen ziemlich dieselben wie bei NOBILI, nur werden andere Elektrolyte benutzt, z. B. eine Mischung von essigsaurem Kupfer und Blei; der Hauptunterschied ist aber der, daß statt eines Drahtes deren mehrere in die Flüssigkeit hinabtauchen, alle frei, geradlinig und parallel. Infolgedessen entsteht nicht ein einfaches System konzentrischer Ringe, sondern es entstehen je nach Zahl und Konfiguration der Drähte die mannigfachsten Kurvensysteme in schöner farbiger Ausbildung: hyperbolische, lemniskatenähnliche usw. An diese Beobachtungen hat sich während einiger Jahre eine lebhafte Debatte geknüpft, an der u. a. H. MEYER, VOIGT,

---

[1]) W. BEETZ, Pogg. Ann. **97**. 22. 1856. Vgl. auch: E. DU BOIS-REYMOND u. W. BEETZ, Pogg. Ann. **71**. 71. 1847.

[2]) H. WILD, Denkschr. d. Schweiz. Natf.-Ges., 1857, p. 15. — H. WEBER, Crelle J. **76**. 1. 1873. — E. HEINE, Crelle J. **79**. 1. 1875. — L. DITSCHEINER, Wien. Ber. (2) **78**. 93. 1878.

[3]) A. GUÉBHARD, C. R. **90**. 984. 1880; **93**. 582. 1881; **93**. 792. 1881; **94**. 437 u. 851. 1882; **96**. 1424. 1883; J. de phys. (2) **1**. 205. 1882; (2) **2**. 87 u. 385. 1883.

MACH, ELSASS[1]) sowie GUÉBHARD selbst sich beteiligten, die aber durch die im wesentlichen erschöpfende Arbeit VOIGTs erledigt wurde. Daß diese Kurven nicht, wie ihr Entdecker behauptete, den Niveaulinien der ebenen Strömung entsprechen, daß sie vielmehr mit diesen prinzipiell gar nichts zu tun haben, liegt auf der Hand; die Leitfähigkeit der Platte ist gegenüber der der Flüssigkeit so außerordentlich groß, daß in ihr von merklichen Potentialunterschieden überhaupt nicht die Rede sein, sie vielmehr als Ganzes als eine Niveaufläche betrachtet werden kann (von den Rändern abgesehen); ausgenommen den Fall, wo die Platte äußerst dünn gewählt wird, worauf aber GUÉBHARD gar keinen Wert legte, und wovon auch das Ergebnis nicht wesentlich abhängt. In Wahrheit sind die Kurven Linien gleicher Dichte des aus der Flüssigkeit in die Metallplatte eintretenden Stroms, also bestimmt durch die Strömung im Raume und von der Verzweigung in der Platte fast völlig unabhängig; sie sind also schließlich nur neue Varianten der NOBILIschen Kurven. Ihre Gleichung ist überaus einfach (und, wie man sieht, auch mit der Gleichung der Stromdichtekurven in der Ebene, vgl. Seite 79, durchaus nicht identisch):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=0} = f(x, y) = K \quad ,$$

und durch Variierung der Konstanten K erhält man die ganze Schar der Kurven. Um den prinzipiellen und tatsächlichen Unterschied beider Arten von Kurven zu erkennen, braucht man nur den einfachsten Fall zweier Elektroden zu betrachten, seien es nun entgegengesetzte oder gleichartige; in jenem Falle erhält man:

GUÉBHARDsche Kurven — Niveaukurven

$$\frac{1}{r_1^3} - \frac{1}{r_2^3} = K \qquad \frac{r_1}{r_2} = C \quad ; \tag{115}$$

in diesem entsprechend:

$$\frac{1}{r_1^3} + \frac{1}{r_2^3} = K \qquad r_1 r_2 = C \quad ; \tag{115a}$$

und man braucht sich nur einige Werte auszurechnen, um die zum Teil ganz entscheidenden Differenzen festzustellen. Einige solche relativ einfache Fälle hat dann VOIGT teils selbst, teils durch WERNER, experimentell durchgeprüft und, sowohl für große wie für mittlere wie für kleine Höhe der Flüssigkeitssäule, eine Übereinstimmung erhalten, wie man sie mit Rücksicht auf die störende Polarisation usw. nur erwarten konnte.

29. Zum Schluß dieses Artikels sind noch diejenigen Erscheinungen zu behandeln, welche auftreten, wenn der elektrische Strom aus einem Leiter in einen anderen von abweichender Leitfähigkeit übertritt; solche Übertritte sind freilich schon wiederholt als Nebenerscheinungen vorgekommen; jetzt aber soll ihnen die Aufmerksamkeit besonders geschenkt werden.

Zunächst betrachten wir die Brechung des elektrischen Stromes. Beide Leiter seien räumlichen Charakters, der Anfangspunkt der Koordinaten liege in der Grenzfläche, die z-Achse gehe in normaler Richtung aus dem Körper 1 in

[1]) H. MEYER, In.-Diss. Göttingen 1880; Gött. Nachr. 1882, p. 666; Wied. Ann. **18**. 136. 1883. — E. MACH, Wied. Ann. **17**. 858. 1882. — W. VOIGT, Wied. Ann. **17**. 257. 1882; **19**. 183. 1883. — A. ELSAS, Wied. Ann. **29**. 331. 1886; **30**. 620. 1887. — Vgl. auch R. GANS, Ztschr. f. Math. u. Phys. **49**. 298. 1903; **53**. 434. 1906.

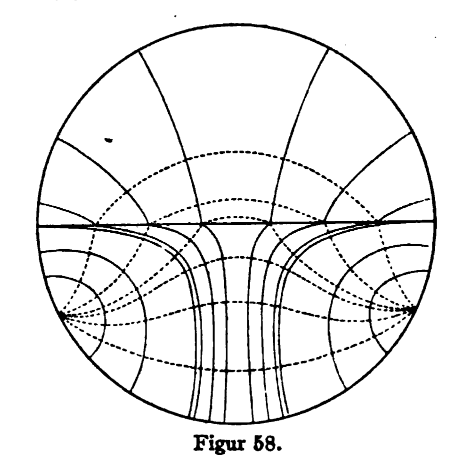
den Körper 2 hinein, R_1 sei die Richtung des Stromes bzw. der betrachteten Stromlinie im ersten Körper, R_2 die im zweiten Körper, und zwar für die im Koordinatenanfang zusammenstoßenden Ströme bzw. Stromlinien. Es gelten dann für die Grenze nahe dem Anfangspunkt die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{r}V_1 - V_2 = \text{konst., also: } \frac{\partial V_1}{\partial x} = \frac{\partial V_2}{\partial x}, \quad \frac{\partial V_1}{\partial y} = \frac{\partial V_2}{\partial y}, \quad \lambda_1 \frac{\partial V_1}{\partial z} = \lambda_2 \frac{\partial V_2}{\partial z} \\ \cos(R_1 x) : \cos(R_1 y) : \cos(R_1 z) = \frac{\partial V_1}{\partial x} : \frac{\partial V_1}{\partial y} : \frac{\partial V_1}{\partial z} \\ \cos(R_2 x) : \cos(R_2 y) : \cos(R_2 z) = \frac{\partial V_2}{\partial x} : \frac{\partial V_2}{\partial y} : \frac{\partial V_2}{\partial z}\end{array}\right\} \quad (116)$$

Legt man die y-Achse so, daß der Strom in der x-z-Ebene ankommt, daß also $\cos(R_1 y) = 0$ ist, so wird auch $\cos(R_2 y) = 0$, so daß man den Satz erhält: Der gebrochene Strom liegt in der durch den einfallenden Strom und die Normale zur Trennungsfläche gebildeten Ebene. Ferner wird mit Rücksicht darauf, daß die Winkel $(R x)$ und $(R z)$ nunmehr komplementär sind:

$$\frac{\operatorname{tg}(R_1 z)}{\operatorname{tg}(R_2 z)} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \qquad (117)$$

in Worten: Das Verhältnis der Tangenten des Einfallswinkels und des Brechungswinkels ist von dem Einfallswinkel unabhängig und gleich einer Konstanten, die für die beiden Medien charakteristisch ist, nämlich gleich dem Verhältnis der Leitfähigkeit des ersten zu der des zweiten Mediums. Diese beiden Gesetze sind von Kirchhoff[1]) aufgestellt worden. Das erste von ihnen stimmt mit dem entsprechenden Gesetze der Lichtbrechung, überhaupt der Brechung von Strahlen, die undulatorischen Charakters sind, überein; das zweite hingegen unterscheidet sich von dem entsprechenden der Strahlungslehre dadurch, daß das Verhältnis der Tangenten an die Stelle des Verhältnisses der Sinus tritt; eine Folge davon ist die, daß der Fall der totalen Reflexion hier nicht eintreten kann, es gibt stets einen gebrochenen Strom. Ist λ_2 klein im Vergleich mit λ_1, was z. B. der Fall sein wird, wenn es sich um Metall und Flüssigkeit handelt, so muß entweder der Winkel $(R_1 z)$ ein rechter sein, d. h. der Strom läuft an der Grenze, die eine Stromlinie wird, entlang; oder es muß der Winkel $(R_2 z)$ null sein, d. h. der Strom dringt senkrecht in die Flüssigkeit ein, die Grenze wird eine Niveaufläche.



Figur 58.

Experimentell ist die Brechung des elektrischen Stromes zuerst von Quincke[2]) nachgewiesen worden, und zwar auf einer kreisförmigen Platte, die aus einem Halbkreis von Blei und einem solchen von Kupfer zusammengesetzt war; an der Grenze erwiesen sich die Stromlinien, wie das Bild der Figur 58 (gestrichelte Linien) zeigt, als

[1]) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 64. 497. 1845; Ges. Abh., p. 1. Die Ableitung befindet sich in einer Anmerkung, ist daher vielfach übersehen nud von anderen Seiten später als neu bekannt gemacht worden.

[2]) G. Quincke, Pogg. Ann. 97. 382. 1856.



geknickt; die Berechnung des Verhältnisses der Leitfähigkeiten aus den Winkeln führt freilich zu keinem sehr befriedigenden Zahlenwert; neuere Messungen sind aber weit vervollkommnet worden. Ferner hat TRIBE[1]) zwischen die Elektroden zwei schräge Tonplatten gebracht und den Raum zwischen ihnen mit verdünnter, den übrigen Raum mit konzentrierter Kupfersulfatlösung gefüllt. Wurden nun vor und zwischen die Tonplatten senkrecht gestellte Silberplatten gebracht, so zeigten die chemischen Abscheidungen außerhalb einen horizontalen, zwischen den Tonplatten einen um 30° abgelenkten Verlauf; bei Vertauschung der Flüssigkeiten kehrte sich die Ablenkung um, mit wachsendem Unterschied der Konzentrationen, also der Leitfähigkeiten, nahm sie zu.

Es sei noch bemerkt, daß, wenn für die Stromlinien das Tangentengesetz gilt, für die Niveaulinien notwendig das Kotangentengesetz gelten muß; sie sind mit ihren Knicken ebenfalls in Figur 58 wiedergegeben (ausgezogene Linien). Dieses letztere glaubte GUÉBHARD auch für seine isochromatischen Kurven gefunden zu haben, was aber nur eine Folge sehr ungenauer Beobachtung sein kann; denn in Wahrheit laufen diese Kurven ganz anders, nämlich, wie eine einfache Betrachtung lehrt, der Grenzkurve parallel, gleichviel wie sich die Leitfähigkeiten verhalten.

Ein weiteres, hierher gehöriges Problem ist folgendes: Bringt man innerhalb eines unendlich ausgedehnten Leiters von der Leitfähigkeit λ_1, der in der positiven x-Richtung von einem konstanten Strome von der Dichte ϱ durchflossen wird, eine Kugel von der Leitfähigkeit λ_2 und dem Radius a an, so erhält man das resultierende Stromfeld, indem man zu dem ursprünglichen Potential

$$V_1 = -\frac{\varrho}{\lambda_1} x$$

noch ein Zusatzpotential V_2 addiert, das im Innern der Kugel bzw. außerhalb die Werte

$$V_2^{(i)} = -\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2} \frac{\varrho}{\lambda_1} x \quad , \qquad V_2^{(a)} = -\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2} \frac{\varrho}{\lambda_1} \frac{a^3}{r^3} x$$

hat; der Nullpunkt der x-Achse liegt dabei im Kugelzentrum, den Abstand von ihm bedeutet r. Allgemeinere Fälle kann man durch Entwickelung nach Kugelfunktionen behandeln, worüber man in dem großen Werke von MAXWELL Näheres findet. Sind in dem Leiter mehrere Kugeln unregelmäßig und in solchen Abständen, daß sie sich nicht mehr beeinflussen, eingebettet, so besteht die ganze Änderung in der scheinbaren Änderung der Leitfähigkeit des Mediums von λ_1 in

$$\lambda_1' = \frac{2\lambda_2 + \lambda_1 + q(\lambda_2 - \lambda_1)}{2\lambda_2 + \lambda_1 - 2q(\lambda_2 - \lambda_1)} \cdot \lambda_1 \quad ,$$

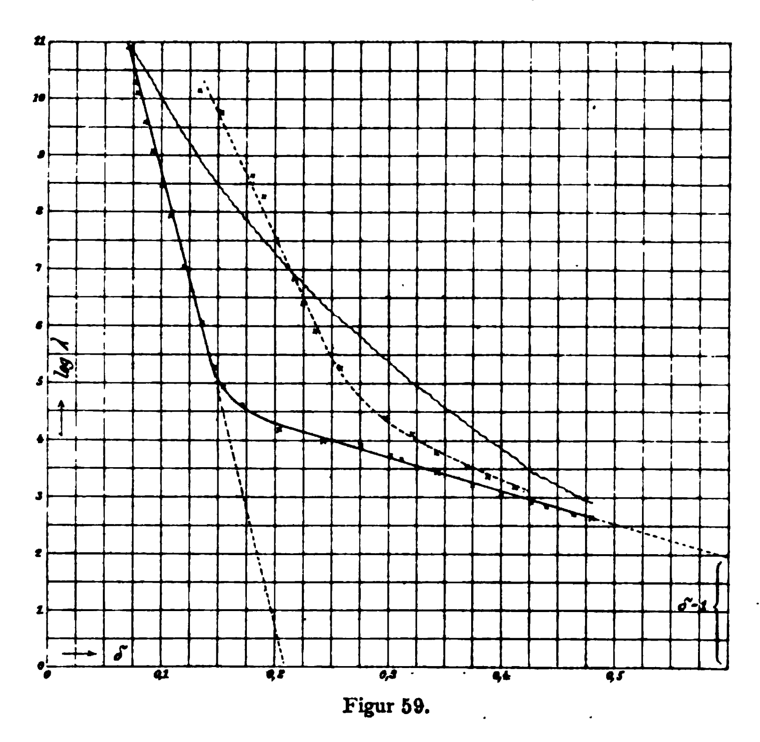
wo q das Verhältnis der Summe aller Kugelvolumina zum ganzen Volumen bedeutet. Wenn der große Körper elektrolytischer Natur ist, muß auf die Polarisation Rücksicht genommen werden, was zu sehr verwickelten Untersuchungen führt; es muß genügen, die Arbeiten von VOLTERRA und STARK[2]) zu zitieren, in deren letzterer man weitere Literaturangaben findet. Der Fall eines geschichteten Körpers ist von MAXWELL behandelt worden; es zeigt sich, daß, wenn das Verhältnis von Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit für die verschiedenen Schichten nicht konstant ist, gewisse Rückstanderscheinungen auftreten.

---

[1]) TRIBE, Proc. R. Soc. **32**. 435. 1881.
[2]) V. VOLTERRA, Atti Acad. Torino **18**. 133 u. 147. 1883; N. Cim. (3) **13**. 119. 1883. — J. STARK, Wied. Ann. **66**. 246. 1898.

Auch die Bewegung der Elektrizität in anisotropen Medien ist wiederholt studiert worden, u. a. von ELIE[1]) im Zusammenhange mit einem verwandten Problem, der Strömung in einem deformierten Körper, speziell in einem tordierten Zylinder. Daß das HELMHOLTZsche Reziprozitätsgesetz auch für anisotrope und inhomogene Körper gilt, hat ROSÉN[2]) gezeigt.

An dieser Stelle ist auch eine interessante Untersuchung von JOUBIN[3]) zu erwähnen: Fließt der Strom i von einem Punkte A eines Körpers K aus, der in einer unendlichen Ebene P an einen anderen Körper K' grenzt, so kann man die Strömung, soweit es auf den Körper K ankommt, durch eine vom Bildpunkte A' ausgehende Strömung $i(\lambda' - \lambda)/(\lambda' + \lambda)$ ersetzen, insbesondere, wenn K' ein Nichtleiter ist, annähernd auch, wenn es ein schlechter Leiter ist, durch den Strom $-i$; und der durch ein Element dP der Grenzfläche fließende Strom ist dann mit dem Sehwinkel von A nach dP direkt, mit dem Kubus der Ent-



Figur 59.

fernung umgekehrt proportional. Versuche nach der elektrochemischen Methode haben dem Verfasser diese theoretischen Ergebnisse bestätigt.

30. Beim Übergange des Stromes von einem Körper zu einem anderen, den ersten rein mechanisch berührenden Körper, tritt, wenn beide dem festen Aggregatzustande angehören, häufig ein besonderer Widerstand auf, den man Kontaktwiderstand[4]) oder Übergangswiderstand nennen kann und der zu einer großen Reihe sehr merkwürdiger Phänomene Anlaß gibt, die hier, da sie zum Teil in ganz anderen Zusammenhang gehören, nur kurz Erwähnung finden können. Bringt man z. B. zwei Metallkugeln zur Berührung und leitet

[1]) ELIE, Lum. électr. **23**. 51 u. 201. 1887; J. de phys. (2) **6**. 430. 1887.
[2]) ROSÉN, Oefvers. K. Vet. Akad. Förh. 1887, p. 197.
[3]) JOUBIN, C. R. **110**. 37. 1890.
[4]) Vgl. E. BRANLY, Bull. Soc. int. des Electr. 1896.

einen Strom hindurch, so tritt ein Kontaktwiderstand auf, der von der Oberflächenbeschaffenheit, der Natur der Metalle, der Zeitdauer des Stromdurchganges, namentlich aber von dem Drucke abhängt, mit dem die Kugeln aufeinander wirken. In dieser letzteren Hinsicht hat AD. MEYER auf Veranlassung von AUERBACH [1]) sorgfältige Versuche angestellt mit dem Ergebnis, das sich der Hauptsache nach in folgende zwei Sätze zusammenfassen läßt: 1. Der Widerstand ist mit der Größe der Kontaktfläche umgekehrt proportional; 2. der Widerstand in jedem Punkte der Kontaktfläche ist dem daselbst herrschenden Drucke umgekehrt proportional. Hieraus folgt, daß es sich nicht, wie man vielleicht hätte vermuten können, um eine rein geometrische Erscheinung handelt; es tritt vielmehr eine spezifisch elektrische Wirkung hinzu. Später ist das Problem noch wiederholt und unter den verschiedensten Bedingungen untersucht worden, so von AURÉN und von BROWNING. [2])

Das zeigt sich nun in besonders interessanter Weise, wenn man von zwei zu vielen, sich berührenden Körpern übergeht, d. h. zu dem Falle eines Metallpulvers, durch den man den Strom hindurchschickt. Hierüber liegen Messungen u. a. von AUERBACH vor, zunächst veranlaßt durch die Angabe von CALZECCHI-ONESTI [3]), Silberpulver höre bei einer gewissen Zerstreuung (bei der aber noch Berührung der Teilchen statthat) auf zu leiten. Das wurde nun zwar nicht bestätigt, es zeigte sich aber doch, daß die Kurve, die den Widerstand als Funktion der Dichte darstellt, an einer Stelle sehr scharf umbiegt. Man ersieht das aus der Figur 59, in der, da die Widerstandszahlen selbst, auf massives Silber als Einheit bezogen, ganz enorm werden, ihr Logarithmus dargestellt ist, und zwar durch die starke Kurve; der Knick liegt bei einer Dichte zwischen 0,1 und 0,2 des massiven Silbers, von hier an fällt der Widerstand nur langsam, und zwar derart, daß die Kurve gerade bei der Dichte eins, also für massives Silber, die Nullachse erreichen würde, wie es zu fordern ist. Auf die anderen Kurven, deren unterbrochene sich auf wiederholt gebrauchtes Pulver, deren wellige sich auf die Verdichtung durch Hämmern, statt durch vorsichtiges Pressen, bezieht, kann hier nicht eingegangen werden.

Schließlich sei auf die große Bedeutung dieser Frage für den Kohärer hingewiesen; in der überaus reichen Literatur über diesen findet man auch die Frage der zeitlichen Widerstandsänderung, des Einflusses von Erschütterungen, von akustischen und elektrischen Schwingungen und alles das behandelt, was den Kohärer zu einem so wichtigen Detektor macht.

---

[1]) F. AUERBACH, Wied. Ann. **66**. 760. 1898. — AD. MEYER, Oefvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1898, p. 199.

[2]) T. E. AURÉN, Ark. för Math. och Fys. 1. 25. 1903. — W. BROWNING, J. Inst. electr. Eng. **37**. 372. 1906.

[3]) CALZECHI-ONESTI, N. Cim. (3) **16**. 58. 1884. — F. AUERBACH, Wied. Ann. **28**. 604. 1886.

Meßapparate und Meßmethoden für stationäre Ströme.

Von W. Jaeger, Berlin-Friedenau.

(Literatur bis Ende Mai 1912 berücksichtigt.)

Die im vorhergehenden Abschnitt behandelten Eigenschaften des galvanischen Stromes geben auch die Methoden an die Hand, die bei den stationären elektrischen Strömen in Betracht kommenden Größen: Stromstärke, Spannung, Widerstand, Energie usw., messend zu verfolgen.

Es bietet sich dadurch naturgemäß eine sehr große Mannigfaltigkeit von Methoden dar, indem prinzipiell jede der besprochenen Eigenschaften Methoden zur Messung auszubilden gestattet, wenn auch vielleicht noch nicht alle Möglichkeiten hierzu ausgenutzt worden sind.

Die ausgedehnteste Anwendung hat wohl die elektromagnetische Stromwirkung — die Wechselwirkung zwischen Stromspulen und Magneten oder zwischen mehreren Stromspulen — zur Konstruktion von Galvanometern, Dynamometern usw. gefunden; indessen findet z. B. auch die elektrolytische Wirkung des Stroms, welche bekanntlich zur Konstruktion des ersten elektrischen Telegraphen (von Sömmering) geführt hat, ebenfalls Verwendung in der Meßtechnik, nämlich bei den Voltametern, elektrolytischen Elektrizitätszählern usw. Ebenso wird die Wärmewirkung des Stromes zur Messung benutzt (Hitzdrahtgalvanometer), ferner die Lichtwirkung (Optischer Strommesser), die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene usw.

Durch den großen Aufschwung, den die Elektrotechnik genommen hat, ist das Arsenal an elektrischen Apparaten gegen früher sehr erheblich erweitert worden, ja die in den früheren Lehrbüchern beschriebenen Apparate sind zum großen Teil verschwunden und durch solche ersetzt worden, die auf anderen Prinzipien beruhen; durch diese neuen Apparate ist auch häufig die Messung gegen früher erheblich vereinfacht worden.

Dadurch daß in größeren Städten die starke Entfaltung elektrotechnischer Betriebe den Gebrauch früher benutzter Apparate zum Teil unmöglich gemacht hat, sind andere an ihre Stelle getreten, die nicht nur von Störungen unabhängig sind, sondern die außerdem zum Teil noch eine größere Meßgenauigkeit ermöglichen.

In erster Linie müssen in diesem Buch natürlich die neuen, gebräuchlichsten Apparate Berücksichtigung finden; doch dürfen auch die älteren Apparate, besonders soweit sie ein gewisses historisches Interesse besitzen und teilweise noch Verwendung finden, nicht ganz übergangen werden. Zudem kann auch der Fall eintreten, daß man für bestimmte Zwecke mit Vorteil wieder auf früher benutzte Vorrichtungen zurückgreift.

Das Gebiet der elektrischen Messungen erweitert sich stetig mehr. Es kommen immer neue Spezialgebiete hinzu, welche zur Konstruktion besonderer Apparate Veranlassung geben und neue Meßmethoden notwendig machen. Ebenso wird das Meßbereich ein größeres nach oben und unten. Die zu messenden Stromstärken, Spannungen usw. wachsen zu höheren Beträgen, während auf der anderen Seite wiederum außerordentlich kleine Größen genau gemessen werden sollen. So werden, um nur ein Beispiel zu nennen, jetzt Starkstromwiderstände von $^1/_{100000}$ Ohm konstruiert, deren Betrag noch recht genau bekannt sein soll, da es sich bei ihrer Benutzung häufig um hohe wirtschaftliche Werte handelt. Andererseits gibt es Meßwiderstände von einer Million Ohm und noch mehr, so daß — wenn man auch von den noch bedeutend höheren Isolationswiderständen absieht — bei

den Meßwiderständen ein Bereich vom einfachen bis fast zum billionenfachen in Frage kommt. Ähnlich liegen die Verhältnisse für die anderen elektrischen Größen.

Diese stetig vermehrten Anforderungen hatten zur Folge, daß die Technik in den letzten Dezennien viele wertvolle Apparate geliefert hat, welche in gleicher Weise der Technik selbst, wie der reinen Wissenschaft zu gute kommen.

Technische und wissenschaftliche Messungen. Man hört öfters die Äußerung, in der Technik käme es nur auf rohe Messungen an, während den sogenannten wissenschaftlichen Messungen ein höherer Grad von Genauigkeit zukommen müsse. Das mag ja auch früher zum Teil zugetroffen haben; heute aber ist diese Ansicht in solcher Allgemeinheit durchaus unzutreffend, ja es ist gerade die Technik, welche oft so große Anforderungen an die Meßgenauigkeit, an die Sicherheit der Normalien usw. stellt, daß es häufig schwer genug gewesen ist, diesen Forderungen nachzukommen. Man muß sich daher von dem besonders früher vielfach gehegten Irrtum frei machen, als wenn in bezug auf Messungen ein wesentlicher Unterschied zwischen Technik und Wissenschaft zu machen wäre.

Für die rein wissenschaftlichen Messungen stehen häufig gar keine anderen Methoden, Apparate und Normalien zur Verfügung, als diejenigen, welche die Technik auch verwendet, so daß in diesem Fall natürlich von einer Verschiedenheit in der Güte der Messungen, soweit sie auf die Apparatur und die Methoden gegründet ist, nicht die Rede sein kann.

Aus diesem Grunde spielen heute die sogenannten technischen Instrumente und Hilfsapparate auch bei vielen wissenschaftlichen Untersuchungen eine große und wertvolle Rolle und ihre Kenntnis ist daher für den Techniker wie für den Wissenschaftler in gleicher Weise erforderlich und nutzbringend.

Übersicht über die elektrischen Apparate und Methoden. Bei der großen Menge der für elektrische Messungen benutzten Apparate und Methoden erscheint vor dem näheren Eingehen auf Einzelheiten eine kurze Gesamtübersicht über das in Frage kommende Gebiet am Platze, allein schon aus dem Grunde, weil durch die mancherlei Verschiebungen, welche im Laufe der Zeit für die Bezeichnungen eingetreten sind, die Nomenklatur schwankend und unsicher geworden ist. So wird z. B. der Name „Galvanometer" heute zum Teil für Instrumente gebraucht, für die er dem ursprünglichen Sinn des Wortes nach nicht in Anwendung hätte kommen dürfen (z. B. Hitzdrahtgalvanometer); andererseits werden wieder andere Instrumente, welche eigentlich die Merkmale eines Galvanometers besitzen, nicht als solche bezeichnet (z. B. Dynamometer). Es ist aber auf der anderen Seite kaum möglich, derartige bereits eingebürgerte Namen auszurotten. Durch diese Umstände wird die Rubrizierung und die Definition der Apparate wesentlich erschwert. Deshalb ist es ratsam, diese Schwierigkeiten vorweg zu erläutern und dadurch das Verständnis des späteren vorzubereiten.

Zunächst mögen daher einige Bemerkungen über das Prinzip der im folgenden zugrunde gelegten Einteilung Platz finden.

Bei der Besprechung der Apparate wird gemäß den obenstehenden Ausführungen kein Unterschied zwischen wissenschaftlichen und technischen Apparaten zu machen sein. Vielmehr wird so verfahren, daß zunächst das für die betreffende Gattung von Apparaten in Frage kommende Prinzip dargelegt wird, worauf die hierauf gegründeten Apparate besprochen werden unter Angabe derjenigen Genauigkeit, welche sich mit ihnen erzielen lassen. Das letztere ist allerdings zum Teil nur im Zusammenhang mit der zur Anwendung kommenden Meßmethode möglich, doch lassen sich beide Dinge in vielen Fällen ganz gut trennen.

Bei den Meßmethoden entstehen ähnliche Schwierigkeiten, wie bei den Apparaten, da sich die Methoden nicht scharf nach Stromstärke, Spannung, Widerstand usw. trennen lassen. Die Spannungsmessung wird häufig auf eine Stromstärkemessung zurückgeführt und umgekehrt. Die Kompensationsmethode z. B. findet sowohl für die Messung der Stromstärke, wie für diejenige der Spannung, der Energie und des Widerstandes Anwendung.

Apparate. Wenn wir uns nunmehr zu einer Übersicht über die im folgenden näher erläuterten Apparate wenden, so ist zunächst zu bemerken, daß man dieselben nach mehreren Gesichtspunkten in Gruppen einteilen kann. Rein äußerlich betrachtet, zerfallen sie zunächst in zwei große Gruppen, nämlich in die direkt zeigenden Instrumente, welche die zu messenden Größen direkt abzulesen gestatten und in die übrigen Apparate, bei welchen dies nicht der Fall ist.

Die direkt zeigenden Instrumente sind meist „Ausschlagsinstrumente", d. h. solche Instrumente, bei welchen ein auf einer Skala beweglicher Zeiger die zu messende Größe abzulesen gestattet. Der Name „direkt zeigendes Instrument" rechtfertigt sich allerdings nur dann, wenn die Skala eine solche Einteilung besitzt, daß man direkt die Stromstärke, den Widerstand, die Spannung usw. ablesen kann (häufig allerdings bis auf einen Faktor, der aus einer Zehnerpotenz besteht). Es gibt aber auch Ausschlagsinstrumente mit beliebiger Skala, bei der die Angaben mittelst eines zu ermittelnden Faktors oder einer Tabelle umgerechnet werden müssen.

Zu den direkt zeigenden Instrumenten gehören auch diejenigen, bei denen der Ausschlag durch die Torsion eines Fadens oder einer Feder auf Null zurückgeführt wird, wobei der Torsionswinkel ein Maß des Drehmomentes abgibt (Torsionsgalvanometer, -dynamometer).

Alle diese Instrumente haben das gemeinsam, daß der zu erreichende Genauigkeitsgrad durch die Ausdehnung der Skala und die Ablesungsgenauigkeit beschränkt ist. Am größten ist die letztere meist für den größten Ausschlag, den das Instrument zuläßt. Meist ist ein Promille die größte Genauigkeit, welche sich bei solchen Instrumenten erzielen läßt, falls sie nicht in ganz besonderen Anordnungen gebraucht werden, bei denen sich infolge der in Anwendung kommenden Methoden (z. B. Nullmethode) eine größere Meßgenauigkeit erzielen läßt.

Das im letzten Abschnitt Gesagte gilt in gleicher Weise für die mit Zeiger, wie für die mit Spiegel versehenen Instrumente. Denn auch bei den letzteren hängt, wenn sie als Ausschlagsinstrumente benutzt werden, die Meßgenauigkeit nur davon ab, wie genau sich der Ausschlag ablesen läßt. Dies dürfte aber wohl selten mehr als auf etwa ein $^1/_{10}$ Promille möglich sein.

Nullmethode. Zur Erreichung erheblich größerer Genauigkeit ist man deshalb genötigt, Nullmethoden bzw. Kompensationsmethoden anzuwenden, bei denen ein großer Teil des Ausschlages oder der ganze Ausschlag durch eine Gegenwirkung aufgehoben wird. Dann wird nur der übrigbleibende kleine Rest gemessen oder das Instrument wird ganz nach dem Wageprinzip nur als Anzeiger dafür benutzt, daß zwei zu vergleichende Wirkungen gleich oder nahe gleich groß sind.

Das betreffende Instrument dient dann überhaupt nicht mehr zur Ablesung des Messungsergebnisses, dieses ist vielmehr aus anderen bei der Messung benutzten Größen abzuleiten. Während also bei den direkt zeigenden Instrumenten eine eigentliche Methode ganz in Wegfall kommt und das Instrument allein die Messung auszuführen gestattet, dient im extrem entgegengesetzten Falle bei den nicht direkt zeigenden Instrumenten dieses nur als Indikator für den erreichten Gleichgewichtszustand. In letzterem Falle ist in erster Linie die Methode wesentlich für die zu erreichende Meßgenauigkeit.

Selbstverständlich lassen sich die Instrumente meist für beiderlei Arten von Beobachtungen benutzen, aber das äußere Aussehen und die Konstruktion derselben ist häufig bedingt durch den Zweck des Instrumentes, so daß man diesen Unterschied für die Beschreibung derselben machen muß. Eine scharfe Grenze läßt sich allerdings nicht ziehen.

Zeiger- und Spiegelinstrumente. In zweiter Linie kann man die Instrumente in Zeiger- und in Spiegelinstrumente einteilen, je nachdem die Angaben derselben durch einen Zeiger, der auf einer Skala spielt oder mit Hilfe eines Spiegels und einer Skala abgelesen werden. Dieser Unterschied ist allerdings auch kein

prinzipieller, da die Ablesung mit einem Spiegel — sei sie nun eine sogenannte objektive oder eine subjektive — darauf hinauskommt, daß man statt eines materiellen Zeigers einen gewichtslosen Lichtzeiger anwendet. Der Vorteil der letzteren Ablesungsweise besteht darin, daß man einen viel längeren Zeiger (bis zu mehreren Metern Länge) verwenden kann und dadurch eine größere Ablesungsgenauigkeit erhält. Geschieht die Ablesung mittelst eines mit Fadenkreuz versehenen Fernrohres, in welchem eine gespiegelte Skala beobachtet wird, so nennt man die Ablesung eine subjektive, wird dagegen das Bild eines auf einer Skala entworfenen Lichtstreifens beobachtet, so nennt man sie objektiv. Im letzteren Falle ist der Spiegel des Instrumentes häufig ein Hohlspiegel, mit dem man ein Bild der benutzten Lichtquelle entwerfen kann, ohne daß man noch eine Linse zu Hilfe nehmen muß. Durch die Ausgestaltung der Instrumente mit einem Spiegel oder mit einem Zeiger sind dieselben gleichfalls im äußeren Aussehen unterschieden.

Es gibt allerdings Instrumente, welche sowohl einen Zeiger wie einen Spiegel besitzen, so daß auch bezüglich dieser Eigenschaft eine scharfer Unterschied nicht gemacht werden kann.

Die Ausschlagsinstrumente unterscheiden sich weiterhin in solche, bei denen das bewegliche System (Magnet oder stromdurchflossene Spule) auf Spitzen oder in einer Achse drehbar gelagert ist und solche, bei denen es aufgehängt ist. Für größere Meßgenauigkeit muß das letztere Verfahren angewendet werden.

Andere Ablesungsmethoden. Es gibt aber auch noch andere Instrumente, welche keine dieser Ablesevorrichtungen zeigen oder welche außer diesen noch andere Vorrichtungen zur Ablesung besitzen.

Hierhin gehören z. B. die Instrumente, welche statt des Zeigers ein Zählwerk besitzen (Elektrizitätszähler), ferner die Registrierinstrumente, deren Angaben graphisch niedergeschrieben werden. Ebenso gehört hierzu z. B. auch das Einthovensche Galvanometer, bei welchem die kleine seitliche Bewegung eines stromdurchflossenen Drahtes mittelst eines Mikroskopes abgelesen wird.

Danach ist also ein weiterer Unterschied zu machen in der Hinsicht, ob die Angaben des Instrumentes aus einem Winkelausschlag sich ergeben oder in anderer Weise erfolgen. Die am meisten in Betracht kommende Ablesung ist aber diejenige mittelst eines Winkelausschlages.

Über die Einteilung der Apparate nach ihrem Zweck (für Strom-, Spannungs- und andere Messungen) ist bereits oben einiges ausgeführt worden; auch hier läßt sich eine scharfe Einteilung nicht durchführen.

Methoden. Manche der als Apparate bezeichneten Vorrichtungen sind nicht im eigentlichen Sinne Meßapparate, wie dies bei Galvanometern und anderen Instrumenten der Fall ist. So besteht z. B. der sehr wichtige sogenannte „Kompensationsapparat" nur aus einem Satz von Widerständen, die in zweckmäßiger Weise mit anderen Vorrichtungen verbunden sind. Die eigentliche Messung wird aber mit einem Galvanometer ausgeführt, das als Anzeigevorrichtung (Nullinstrument) dient. Ähnlich verhält es sich mit den verschiedenen Meßbrücken, die auch erst in Verbindung mit einem Galvanometer zur Messung gebraucht werden können; das gleiche gilt für die sogenannten „Ohmmeter". Hierdurch entsteht ebenfalls eine gewisse Schwierigkeit in der Klassifizierung der Apparate. Es ist deshalb am zweckmäßigsten, diese Vorrichtungen unter den Methoden selbst zu erörtern, nicht aber bei den Meßinstrumenten. Dies ist im folgenden auch geschehen.

Der Kompensationsapparat, mit welchem Messungen verschiedener Art (Widerstands-, Strom-, Spannungsmessung) ausgeführt werden können und der auch häufig zur Eichung anderer Instrumente Anwendung findet, ist an den Anfang des über die Meßmethoden handelnden Abschnittes III gestellt worden, dann folgen die Methoden für die Messung von Widerständen, der Stromstärke, Spannung, Energie usw.

I. Meßapparate.

Die Meßapparate sind am zweckmäßigsten zu klassifizieren nach der Wirkungsweise der Elektrizität, welche ihnen zugrunde liegt. Da nun die auf elektrostatischer und elektrolytischer Wirkung beruhenden Instrumente an anderer Stelle des Buches beschrieben sind, und da ferner die zur Messung des Magnetismus und des Wechselstromes bestimmten Apparate in besonderen Abschnitten behandelt werden, so beschränken sich die für das vorliegende Kapitel in Betracht kommenden Apparate im wesentlichen auf solche, die auf der Wirkung von Stromschleifen auf Magnete beruhen oder auf der Wirkung von Stromschleifen aufeinander. Diese Apparate werden gewöhnlich als Galvanometer bzw. Dynamometer bezeichnet. Hierzu kommen dann noch die auf der Wärmewirkung bzw. der Lichtwirkung beruhenden Apparate usw. Unter die Galvanometer bzw. Dynamometer fallen auch die als Amperemeter, Voltmeter, Wattmeter usw. bezeichneten Meßinstrumente. Es ist deshalb zweckmäßig, in der Haupteinteilung der Meßinstrumente nicht den etwas flüssigen Namen „Galvanometer" zu gebrauchen, sondern der Einteilung vielmehr die Wirkungsweise zugrunde zu legen. Daher wird z. B. das Galvanometer, das Amperemeter und Voltmeter usw. in dem Abschnitt „Elektrodynamische Apparate" behandelt, während das Hitzdrahtgalvanometer bei der Wärmewirkung des Stromes besprochen wird.

Ehe aber die Instrumente selbst im einzelnen erörtert werden, sollen einige allgemeine Angaben, welche für eine große Anzahl von Instrumenten in Betracht kommen, vorangeschickt werden.

Es sind dies Angaben über die Ablesung der Instrumente, die Aufstellung und Justierung derselben, den Schutz gegen äußere schädliche Einflüsse usw., soweit diese ohne näheres Eingehen auf das betreffende Instrument selbst möglich sind. Etwaige Besonderheiten müssen dann noch später nachgeholt werden.

A. Allgemeine Angaben.

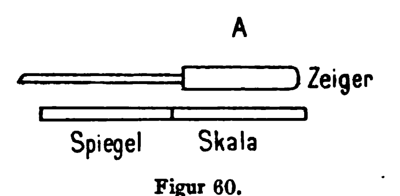
Messung des Winkelausschlages eines Instrumentes. Bei der weitaus größten Mehrzahl der Instrumente handelt es sich darum, den Winkel zu bestimmen, um den irgendein bewegliches System gedreht wird. Dieser Winkelausschlag bildet entweder selbst ein Maß für die zu messende Größe oder er dient dazu, um Wirkungslosigkeit herbeizuführen (Nullmethoden) bzw. kleine Differenzen, die dabei noch übrig bleiben, zu bestimmen; in allen diesen Fällen finden die gleichen Ablesungsmethoden Anwendung.

Die Winkelablesung geschieht, wie bereits erwähnt, mit Hilfe eines Zeigers, der über einer Skala spielt oder mittelst Spiegel und Skala, in letzterem Falle entweder objektiv oder subjektiv.

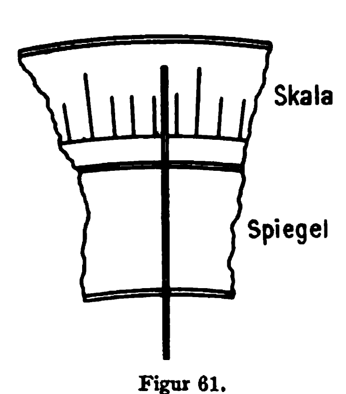
Zeigerablesung. Die Skala, auf welcher sich der Zeiger bewegt, kann gleichmäßig sein oder falls der Ausschlag nicht der zu messenden Größe proportional ist, ungleichmäßig, so daß die Skala der Größe angepaßt ist, welche gemessen werden soll. Das letztere geschieht dann durch empirische Graduierung. Die Skala kann aber auch eine willkürliche sein; sie kann z. B. in Grade oder in ganz beliebige Winkelgrößen geteilt sein. Dann müssen die den Skalenteilen entsprechenden Werte ebenfalls durch Eichung des Instrumentes (Empfindlichkeitsbestimmung) ermittelt werden, falls nicht das Gesetz der Abhängigkeit des Ausschlags von der Stromstärke usw. bekannt ist (Tangentenbussole).

Die Genauigkeit der Ablesung hängt außer von der Güte der Skala auch von der Konstruktion der Zeigereinrichtung ab. Die Striche der Skala dürfen

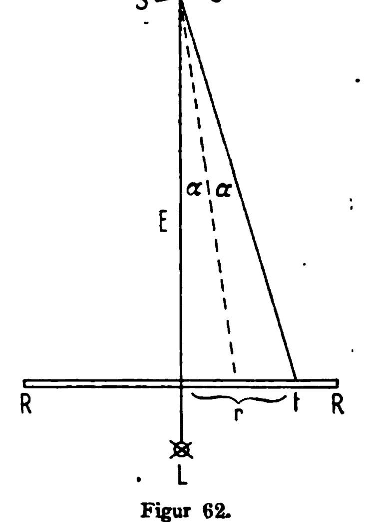
nicht zu dick sein; dasselbe gilt für die Spitze des Zeigers, die sich über der Skala befindet. Da der Zeiger stets eine gewisse Entfernung von der Skala besitzt, so ist es für genauere Ablesungen wesentlich, daß die Parallaxe nach Möglichkeit vermieden wird. Zu diesem Zwecke gibt man dem vor der Skala schwebenden Zeigerende eine solche Gestalt, daß die zur Skala senkrecht stehende Fläche breit, die dazu parallele Fläche dagegen schmal und möglichst nicht breiter ist, als die Dicke der Striche (Figur 60). Hält man dann das Auge senkrecht über den Zeiger (bei A), so darf man nichts von dessen breiter Fläche erblicken. Auf diese Weise erreicht man es, daß Auge, Zeiger und Skala sich bei der Ablesung stets in derselben relativen Lage befinden. Um die Parallaxe noch sicherer zu vermeiden, versieht man häufig die Skala noch mit einem parallel zu dieser verlaufenden Spiegel (Figur 61). Man hält dann das Auge so über den Spiegel, daß sich der Zeiger und sein Spiegelbild decken, wodurch gleichfalls die gleiche relative Lage von Auge, Skala und Zeiger gewahrt bleibt; die Teilung kann auch auf dem Spiegel direkt angebracht sein. Ein anderes Mittel zur Vermeidung der Parallaxe besteht darin, daß man über dem Zeiger ein dickes Spiegelglas anbringt. Durch diese Vorsichtsmaßregeln ist es zu erreichen, daß bei größeren Ausschlägen die Ablesegenauigkeit etwa ein Promille beträgt. (Oder in Winkelgrößen ausgedrückt, etwa $^1/_{20}$ Grad.)



Figur 60.



Figur 61.



Figur 62.

Spiegelablesung. Eine erheblich größere Genauigkeit in der Ablesung kleiner Winkelgrößen läßt sich durch die von POGGENDORF und von GAUSS eingeführte Spiegelablesung erzielen, bei welcher der Lichtstrahl die Rolle des Zeigers übernimmt. Der Spiegel ist mit dem beweglichen System fest verbunden; der Lichtstrahl erfährt bei der Reflexion eine doppelt so große Ablenkung, wie das bewegliche System selbst (Figur 62). In der Figur bedeutet SS den beweglichen Spiegel, welcher um den Winkel α aus der Ruhelage abgelenkt sein soll, RR die Skala. E ist die senkrechte Entfernung der Skala vom Drehpunkt des Systems und r die Entfernung zwischen dem Nullpunkt der Skala, welcher der Ruhelage des beweglichen Systemes entsprechen möge und demjenigen Teilstrich, welcher der um den Winkel α abgelenkten Lage des Systemes entspricht. In L befindet sich entweder bei der objektiven Ablesung der Lichtspalt, dessen Bild dann also in der Entfernung r vom Nullpunkt der Skala an der Stelle t entworfen wird, oder aber bei der subjektiven Ablesung das Fernrohr, in welchem dann der Teilstrich t an der Stelle des Fadenkreuzes gespiegelt erscheint.

Wird angenommen, daß bei der Nullage des Systemes Skala und Spiegel parallel stehen, was aber an sich nicht notwendig ist, so ergibt sich der Ausschlag α durch die Beziehung:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{r}{E} \quad . \tag{1}$$

Die Größe des Ausschlages r (in Skalenteilen) hängt also nur von der Entfernung E der Skala vom Spiegel ab, während der Ort der Lichtquelle bzw. des Fernrohres ohne Einfluß ist.

Für kleinere Ausschläge kann der Winkel für die Tangente gesetzt werden, so daß man dann erhält:

$$\alpha = \frac{r}{2E} \quad . \tag{2}$$

In manchen Fällen, z. B. bei Messungen mit dem ballistischen Galvanometer ist man jedoch häufig genötigt, mit größeren Ausschlägen zu arbeiten und muß dann die Abweichung der Tangente vom Winkel in Rücksicht ziehen. Diese Abweichung wird z. B. $^1/_2\,^0/_0$ bei $\alpha = 3{,}5^0 (r = {}^1/_8 E)$ und $1\,^0/_0$ bei $\alpha = 5^0 (r = {}^1/_6 E)$. Dieser Betrag ist von der beobachteten Größe abzuziehen, wenn man den in Skalenteilen abgelesenen Ausschlag auf den entsprechenden Winkel α reduzieren will.

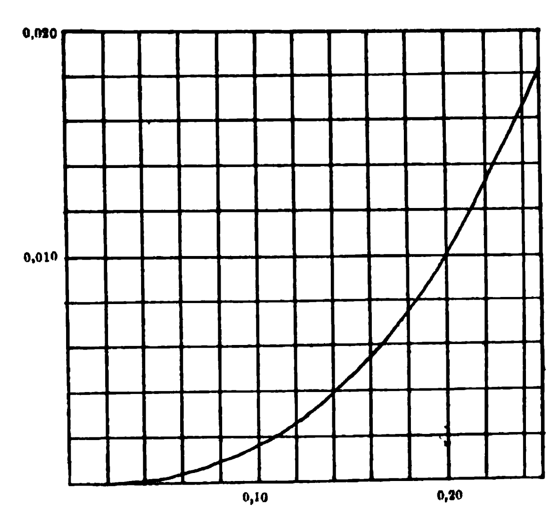
Zur Reduktion der abgelesenen Ausschläge r auf Winkelmaß dient allgemein die Formel:

$$\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{r}{E} = \frac{r}{2E} - \frac{1}{6}\left(\frac{r}{E}\right)^3 + \frac{1}{10}\left(\frac{r}{E}\right)^5 - \ldots \tag{3}$$

Hierin sind r und E in gleichem Maße, z. B. beide in mm auszudrücken. Die Korrektion nach obiger Formel ist in Figur 63 graphisch aufgetragen; die Abszissen bedeuten die Größen $r/2E$, die Ordinaten stellen die abzuziehenden Korrektionen dar, aus denen sich dann α ergibt.

Die gleichen Beziehungen gelten auch dann, wenn Skala und Spiegel zwar nicht parallel sind, wenn aber in der Nulllage des Systemes die Skala senkrecht auf dem vom Spiegel reflektierten Strahl steht.

Natürlich kann man auch die Skala in Fällen, wo dies angebracht erscheint, empirisch eichen. Andererseits muß sie für die Winkelmessung nach obiger Formel auf etwaige Fehler der Teilung untersucht sein und dafür gleichfalls mit entsprechenden Korrektionen versehen werden.



Figur 63.

Mitunter gibt man der Skala auch die Form eines Kreisbogens, in dessen Mittelpunkt sich der Spiegel befindet; dann ist eine Reduktion auf Winkelmaß unnötig.

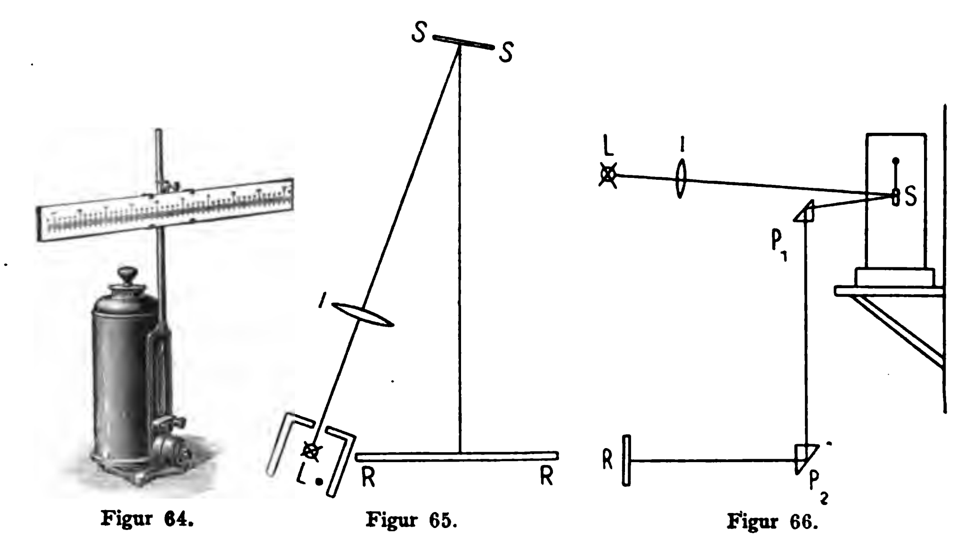
Da die Genauigkeit der Ablesung von der Entfernung E abhängt, wird man zur Erreichung einer großen Ablesungsgenauigkeit bestrebt sein, die Skala möglichst weit vom Instrument entfernt aufzustellen. Diesem Bestreben wird

aber bei der subjektiven Methode durch die Vergrößerung des Fernrohres eine Grenze gesetzt, sowie durch vorhandene Unsicherheiten in der Einstellung des Systemes (Unruhe, hervorgerufen durch Schwankungen). Denn es hat keinen Sinn, die Empfindlichkeit der Ablesung durch Entfernen der Skala weiter zu treiben, wenn die dabei in gleichem Maße vergrößerten Schwankungen des Systemes einen Gewinn an Genauigkeit der Ablesung nicht mehr zulassen. Große Entfernung der Skala vom Spiegel des Instrumentes hat daher nur Zweck bei Instrumenten mit guter Ruhelage.

Sehr große Entfernungen von Spiegel und Skala kann man z. B. auch dadurch erreichen, daß man den Lichtstrahl mehrmals reflektieren läßt.

In den Figuren 64—69 ist die objektive und die subjektive Ablesungsmethode, z. T. schematisch, dargestellt.

Objektive Ablesung. Als Lichtquelle bei der objektiven Ablesung eignet sich am bequemsten eine Nernstlampe, welche ein sehr helles Licht liefert, so daß man meist ohne wesentliche Verdunkelung des Raumes bzw. der Skala arbeiten kann; andererseits macht sie auch einen Spalt entbehrlich, da sie selbst linear



Figur 64. Figur 65. Figur 66.

ist. Statt dessen kann man auch fadenförmige Glühlampen verwenden, die jetzt im Handel auch für große Lichtstärken erhältlich sind und die gleichfalls einen Spalt nicht erforderlich machen. Häufig wird auch eine gewöhnliche Glühlampe mit einem davor befindlichen Spalt benutzt (Figur 64).

In der Figur 65 ist die Lampe mit dem Spalt in L dargestellt; der Spiegel SS steht in der Ruhelage geneigt zu der Verbindungslinie zwischen Lichtquelle und Spiegel. Die Skala befindet sich bei RR, seitlich von dem von L ausgehenden Lichtstrahl. In l ist eine konvexe Linse angebracht, deren Brennweite so bemessen ist, daß sie von der Lichtquelle auf der Skala ein reelles Bild entwirft. Wenn das Instrument einen Hohlspiegel von geeigneter Brennweite besitzt, wird die Linse l entbehrlich, doch ist man dann an eine bestimmte Entfernung von Lichtquelle und Skala gebunden, falls man nicht noch eine Linse zu Hilfe nimmt. Die Lampe muß nach der Seite der Skala zu abgeblendet sein. Der Beobachter befindet sich hinter der transparenten Skala.

In dem Falle der Figur 65 sind Lampe, Instrument und Skala in einer Horizontalebene aufgestellt, doch verfährt man auch häufig so, daß man das Instrument und die Lichtquelle höher stellt, als die Skala, und daß man dann zwei total reflektierende Prismen P_1, P_2 oder Spiegel benutzt, um das Bild in die

andere Ebene zu reflektieren (Figur 66). Stets aber muß man dafür Sorge tragen, daß die Skala R nicht zu hell beleuchtet ist und nicht direkt Licht von L aus erhält. Dies bringt eine gewisse Unbequemlichkeit mit sich. In den meisten Fällen empfiehlt es sich, eine transparente Skala zu benutzen, die man von der Rückseite abliest. Der Genauigkeit der Ablesung ist eine Grenze gesetzt durch die Dicke des Lichtbandes, die der Helligkeit wegen nicht zu klein sein darf. Deshalb erhält man noch größere Genauigkeit bei der subjektiven Methode.

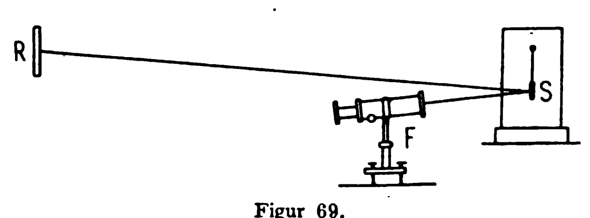
Subjektive Ablesung. Bei der subjektiven Methode besitzt man eine sehr feine Einstellungsmarke in dem Fadenkreuz f des Fernrohres F (Figur 67). Der Bequemlichkeit halber wird die Skala häufig mit dem Fernrohrstativ verbunden und etwas oberhalb oder unterhalb desselben angebracht. Wenn die Skala durch Lampen künstlich beleuchtet werden soll, muß man sie oberhalb



Figur 67. Figur 68.

des Fernrohres anbringen, damit die aufsteigenden warmen Luftströme das Bild nicht stören. (Siehe Figur 68, die eine Vorrichtung von Siemens & Halske zeigt.) Die Verbindung der Skala mit dem Fernrohrstativ ist besonders dann bequem, wenn man den Ort des Fernrohres öfter wechseln will.

Wenn es dagegen darauf ankommt, einen recht großen Abstand der Skala von dem Instrument zur Verfügung zu haben, um die Genauigkeit der Ablesung zu erhöhen, so würde in solchen Fällen mitunter die Vergrößerung des Fernrohres nicht ausreichen, falls man sich mit demselben ebenso soweit von dem Spiegel entfernen wollte, wie mit der Skala. Um in diesem Falle die Vergrößerung des Fernrohres möglichst ausnutzen zu können, ist es angezeigt, so nahe mit dem Fernrohre an den Spiegel heranzugehen, als es die Verhältnisse zulassen. Damit sich dann der direkte und der reflektierte Strahl nicht decken und auch der Kopf des Beobachters die Strahlen nicht abschneidet, stellt man die Skala höher, als das Fernrohr oder auch etwas seitlich von demselben (Fig. 69).



Figur 69.

Die Ablesungsgenauigkeit wird durch die Annäherung des Fernrohres an den Spiegel nicht verringert, da wie schon früher erwähnt, die Vergrößerung des Ausschlages r (Figur 62) nur von der Entfernung abhängt, die man der Skala gibt.

Häufig würde es in solchen Fällen dann nötig werden, die Skala in der Mitte des Zimmers anzubringen, um eine passende Entfernung für dieselbe zu erhalten. Dies ist indessen meist nicht bequem ausführbar, wenn nicht besondere Einrichtungen dafür getroffen sind (durch das Zimmer laufende Schienen usw., wie es z. B. bei den von HARTMANN und BRAUN in den Handel gebrachten Vorrichtungen vorgesehen ist). Es ist daher zweckmäßig, die Skala an der dem Instrumente gegenüber liegenden Wand des Raumes anzubringen, auch wenn diese Entfernung größer als erwünscht ist. Falls dann die Vergrößerung des Fernrohres zur bequemen Ablesung nicht ausreicht, so kann man sich in einfacher Weise dadurch helfen, daß man eine Skala benutzt, bei welcher der Abstand der Striche nicht 1 mm beträgt, sondern 2 mm oder mehr, so daß die Skala im Fernrohr in passender Größe erscheint.

Wenn man auf diese Weise verfährt, wird man durch die Skala in den Beobachtungen nicht gestört; für feststehende Versuchsanordnung ist daher das angegebene Verfahren besser, als wenn Skala und Fernrohr fest verbunden sind. Für die Berechnung des Ausschlagswinkels, wenn eine solche notwendig ist, muß natürlich die Entfernung E in demselben Maße ausgedrückt werden, wie der Abstand der Skalenstriche; ebenso bei der Angabe der Empfindlichkeit.

Zur bequemen Einstellung und Nachregulierung des Fernrohres ist es zweckmäßig, dasselbe noch mit verschiedenen Vorrichtungen zu versehen.

Zunächst soll es sich bequem in der vertikalen Richtung verschieben lassen, am besten mittelst eines Triebes. Ferner soll es sich sowohl um die vertikale Achse, wie um die Horizontalachse drehen lassen. Besonders wichtig ist die Drehung um die Vertikalachse, weil sich durch diese Drehung die Nullpunktseinstellung der Skala regulieren läßt. Es ist deshalb sehr erwünscht, daß für diese Regulierung eine Schraube vorhanden ist, mit der man eine Feinverstellung vornehmen kann. Außerdem muß in diesem Falle noch eine Klemmvorrichtung für die grobe Verstellung vorhanden sein. Das Fadenkreuz des Fernrohres soll sich drehen lassen, damit man den Faden parallel zu den Strichen stellen kann. Ferner ist es wünschenswert, daß sich die optische Einstellung durch einen Trieb bewerkstelligen läßt. Die Vergrößerung des Fernrohres muß etwa 20—50fach sein, wenn man mit Skalenentfernungen von 2—5 m operieren will und die Skala eine Teilung in Millimetern besitzt.

Im allgemeinen bringt man das Fernrohr in die Vertikalebene, welche in der Ruhelage des Instrumentes durch die Spiegelachse geht und befestigt dann die Skala so, daß man die Mitte derselben am Ort des Fadenkreuzes im Fernrohr gespiegelt sieht. Es kann aber auch, wie erwähnt, eine seitliche Aufstellung der Skala gewählt werden. Um die Einstellung des Fernrohres zu bewerkstelligen, sucht man zunächst mit dem bloßen Auge das Spiegelbild der Skala und bringt dann das Fernrohr in die Verbindunglinie zwischen Auge und Spiegel, derart, daß man den Spiegel selbst im Fernrohre erblickt. Schraubt man nun das Okular des Fernrohres weiter hinein, bis es auf die Entfernung Fernrohr-Spiegel plus Spiegel-Skala eingestellt ist, so wird man die Skala selbst erblicken und kann nunmehr den gewünschten Teilstrich mit dem Fadenkreuze zur Deckung bringen. Bei Instrumenten, welche mit Hohlspiegel versehen sind, muß man diesem Umstand, event. durch Einschaltung einer passenden Zerstreuungslinse in den Strahlengang, Rechnung tragen.

Die Lichtstärke des Bildes wird meist begrenzt durch die Größe des Spiegels, die bei manchen Instrumenten nur sehr gering ist. In diesen Fällen hat es keinen Zweck, ein Fernrohr mit großem Objektivdurchmesser zu verwenden. Der Spiegel muß bei diesen starken Vergrößerungen sehr gut geschliffen sein, da man sonst

kein gutes Bild erhält. Ebenso muß man darauf achten, daß das Deckglas, welches gewöhnlich noch vor dem Spiegel angebracht ist, die Bilder nicht verzerrt, was mitunter der Fall ist. Auch kann es vorkommen, daß man trotz eines guten Spiegels keine guten Bilder erhält, nämlich dann, wenn er irgendwie durch eine Klemmung oder durch das Aufkitten verbogen ist; bei starker Vergrößerung genügt schon eine verhältnismäßig kleine Deformation, um das Bild unbrauchbar zu machen.

Ferner muß man noch darauf achten, daß das Spiegelbild des Deckglases nicht mit demjenigen des Spiegels selbst zusammenfällt, da hierdurch die Ablesung gestört wird. Um diesen Übelstand zu vermeiden, gibt man dem Deckglas eine etwas andere Lage, neigt es etwas nach oben oder zur Seite.

Das Bild der Skala soll derart sein, daß man zehntel Intervalle noch bequem schätzen kann. Daher darf auch das Fadenkreuz nicht zu dick sein; es soll etwa dieselbe Dicke, wie die Striche der Skala besitzen.

Photographische Registriermethode. Wenn es sich darum handelt, den zeitlichen Verlauf eines Ausschlages bei einem Spiegelinstrument messend zu verfolgen, so kann man auch, anstatt die Durchgänge der Skalenteilstriche durch das Fadenkreuz des Fernrohres mittelst eines Chronometers zu bestimmen, eine photographische Registriermethode verwenden, wodurch die Genauigkeit gesteigert werden kann.

Man verfährt dabei etwa in der Weise, daß man das vom Spiegel entworfene Bild eines festen Lichtpunktes photographiert, während die photographische Platte oder das lichtempfindliche Papier (Bromsilberpapier) senkrecht zur Bewegung des Bildes geführt wird. In diesem Falle muß die Geschwindigkeit der Platte bzw. des Papieres noch besonders bestimmt werden.

Eine einfachere Vorrichtung mit feststehender Platte ist von H. Dieselhorst[1]) angegeben worden. Er benutzt zu diesem Zwecke eine elektrische Glühlampe, deren Faden er in bekannten Zeitintervallen intermittierend aufleuchten läßt. Man erhält dann bei der Drehung des Spiegels eine Reihe von Strichen, deren zeitlicher Abstand bekannt ist und deren räumliche Abstände unter dem Mikroskop bei etwa 25 facher Vergrößerung auf der Teilmaschine ausgemessen werden können.

Den Kontaktschluß für den Lampenstrom bewirkt ein Relais, welches von einem mit elektrischer Kontaktvorrichtung versehenen Uhrpendel angetrieben wird.

Vorteilhaft ist es, ein möglichst kurzes Aufleuchten der Lampe zu bewirken; dies kann z. B. erreicht werden, wenn man eine für 65 Volt bestimmte Lampe mit 110 Volt belastet. Da die Strahlen höchster Temperatur auch photographisch am wirksamsten sind, erhält man auf diese Weise auch bei rascher Bewegung des Spiegels noch scharfe Striche.

Wenn man nicht nur die Zeitabstände zwischen zwei Strichen, sondern auch die absolute Zeit vom Anfang des Versuches an kennen will, so muß man etwa den fünften und zehnten Strich durch teilweises Abblenden markieren. Man kann hierzu eine Scheibe mit Ausschnitten verwenden, die nach jedem Aufleuchten der Lampe vermittelst des Lampenrelais elektrisch um einen Zahn weiter gedreht wird.

Die wenig Raum in Anspruch nehmende Anordnung kann so getroffen werden, daß die gewöhnliche, subjektive oder objektive Ablesung dadurch nicht beeinträchtigt wird. Es genügt, das fremde Licht so weit abzublenden, daß man die Aufnahme ohne Verdunkelung des Zimmers am Tage vornehmen kann.

Aufhängung der Instrumente. Viele der für feine Messungen bestimmten Instrumente sind gegen Erschütterungen sehr empfindlich, so daß man bei den Ablesungen eine sehr unsichere Einstellung erhält; mitunter sind die Schwankungen

[1]) H. Dieselhorst, Verhandl. d. D. Phys. Ges., 7. Jahrg., p. 32, 1905.



so stark, daß eine Ablesung überhaupt unmöglich ist. Bei schwankender Einstellung läßt sich die Vergrößerung der Genauigkeit, welche durch die optische Ablesung an und für sich erreicht werden könnte, nicht voll ausnutzen, und man muß daher danach trachten, diesen Übelstand so weit als möglich zu beseitigen. Die Erschütterungen können nun dadurch auf ein erheblich geringeres Maß reduziert werden, daß man das Instrument nicht auf einen Tisch oder eine Konsole fest aufstellt, sondern an dünnen Stahldrähten aufhängt, und die Schwingungen des so entstehenden Systemes, das eventuell noch durch besondere Massen beschwert wird, durch Dämpfung mittelst Öl, Watte usw. beseitigt. Diese Methode ist zuerst von JULIUS angewandt worden (JULIUSsche Aufhängung[1]). Gewöhnlich geschieht die Aufhängung an drei langen Drähten, die mit den oberen Enden an einer Konsole befestigt sind, während an den unteren Enden eine schwere Grundplatte oder ein schweres Gestell angebracht wird, auf dem sich das Instrument befindet. Doch kann mitunter auch eine Aufhängung an zwei Drähten oder selbst an einem Draht in Betracht kommen. Zum Zweck der Dämpfung sind seitlich an dem Gestell oder besser unterhalb desselben (Hagen) Flügel angebracht, welche in Gefäße mit Öl eintauchen. Figur 70 zeigt eine einfache Vorrichtung solcher Art, welche von Siemens & Halske hergestellt und bei der die Dämpfung durch etwas Watte bewerkstelligt wird, die man zwischen die Grundplatte und die darunter befindliche Konsole bringt.



Figur 70.

Magnetischer Schutz. Infolge der weiten Verbreitung, welche heute die Starkströme gewonnen haben, ist man fast immer genötigt, Instrumente zu verwenden, welche gegen äußere magnetische Störungen mehr oder weniger geschützt sind. Daher kann man Instrumente, die im wesentlichen auf der Richtkraft des Erdmagnetismus beruhen, kaum mehr benutzen, sondern muß künstliche Richtfelder anwenden und durch Schutzpanzer aus weichem Eisen das äußere Feld abschwächen; oder aber man muß auf solche Instrumente zurückgreifen, die auf ganz anderen Prinzipien beruhen, als die mit Magnetnadeln versehenen Instrumente.

Doch hat man in allen Fällen noch zu beachten, daß auch in den Zuleitungen zu den Instrumenten durch die Schwankungen des Erdfeldes Induktionsströme erzeugt werden, welche auch bei sonst völlig störungsfreien Apparaten eine Unruhe hervorrufen können. Daher muß man die Zuleitungen so führen, daß schädliche Stromschleifen vermieden werden; die Hin- und Rückleitung muß aus diesem Grunde so nahe zusammengelegt werden, als dies überhaupt möglich ist, so daß sich die darin induzierten Ströme aufheben; anderenfalls ist der ganze Schutz des Instrumentes illusorisch. Mitunter kann man sich auch dadurch helfen, daß man Stromschleifen, die sich nicht vermeiden lassen, durch andere Schleifen aufhebt. Man findet die passende Lage dieser Kompensationsschleifen durch Probieren. Sehr unangenehm sind häufig die Schleifen, welche bei Akkumulatorenbatterien not-

[1]) W. H. JULIUS, Wied. Ann. **56**. 151. 1895; Ann. d. Physik **18**. 206. 1905.

gedrungen entstehen. Auch die Ströme der eigenen Versuchsanordnung können störend auf das Instrument einwirken.

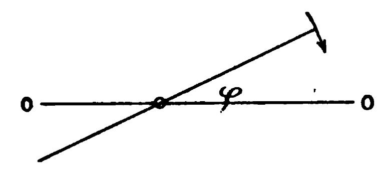
Alle diese Umstände sind sorgfältig zu beachten, wenn es sich um genaue Messungen handelt. Eine hinreichende Sorgfalt in dieser Hinsicht wird sich durch bequemeres und genaueres Arbeiten belohnt machen.

Bewegungsvorgänge gedämpft schwingender Systeme. Da bei fast allen der im folgenden betrachteten Instrumente schwingende Systeme vorhanden sind, die eine mehr oder weniger starke Dämpfung besitzen, so ist es nützlich, zunächst die Gesetze gedämpft schwingender Systeme etwas allgemeiner zu behandeln, um sie nachher auf die einzelnen besonderen Fälle anwenden zu können.

Die schwingenden Systeme können an Fäden einfach oder bifilar aufgehängt sein, wobei die Fäden zugleich eine gewisse Richtkraft durch ihre Torsion oder die Wirkung der bifilaren Aufhängung auf das System ausüben, oder sie können in Spitzen oder in Kugellagern beweglich sein, wobei die Richtkraft dann durch besondere Torsionsdrähte oder Spiralfedern ausgeübt wird. Als Richtkraft kann ferner auch der Erdmagnetismus oder das Feld künstlicher Magnete oder Elektromagnete dienen.

Die Aufhängung des Systemes kann auch eine irgendwie andere sein, wie z. B. beim HELMHOLTZschen Dynamometer oder beim Vibrationsgalvanometer. In allen Fällen ist aber irgendeine Richtkraft vorhanden, welche das System in der Nullage festzuhalten bzw. dahin zurückzuführen versucht.

Wenn nun das System um den Winkel φ aus der Gleichgewichtslage 0 0 herausgedreht worden ist (Figur 71), so soll das Drehmoment, welches auf das System wirkt und den Winkel zu verkleinern sucht, proportional mit diesem Winkel angenommen werden; für kleine Winkel wird dies stets nahe zutreffen. Das Drehmoment soll also gleich $-D\varphi$ sein, wenn D eine Konstante, die so genannte Direktionskraft bedeutet.



Figur 71.

Wird das System, nachdem es die Ablenkung um den Winkel φ erfahren hat, sich selbst überlassen, so schwingt es im allgemeinen ähnlich wie ein Pendel um seine Ruhelage hin und her. Bei dieser Bewegung spielt die Trägheit des Systemes eine wesentliche Rolle. Nach den Prinzipien der Mechanik ist die Winkelbeschleunigung $d^2\varphi/dt^2$ gleich zu setzen dem Quotient des Drehungsmomentes F dividiert durch das Trägheitsmoment K:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} = \frac{F}{K} \quad . \tag{4}$$

Zum Drehmoment kommt aber im allgemeinen noch eine die Bewegung hemmende Kraft hinzu, welche bei nicht zu raschen Bewegungen der Winkelgeschwindigkeit proportional zu setzen ist und die von der Reibung in der Luft oder einer dämpfenden Flüssigkeit oder aber von induzierten elektrischen Strömen (Wirbelströmen) herrührt. Diese Kraft ist proportional einer Konstanten p, die man als Dämpfungskonstante bezeichnet. Da diese Kraft ebenfalls der Bewegung entgegenwirkt, so gilt demnach die Beziehung:

$$F = -\left(D\varphi + p\frac{d\varphi}{dt}\right) \quad . \tag{5}$$

Wenn keine äußeren Kräfte (elektromagnetische Anziehung usw.) auf das System wirken, so gilt also für die Bewegung desselben die bekannte Differentialgleichung:

$$K \frac{d^2 \varphi}{d t^2} + p \frac{d \varphi}{d t} + D \varphi = 0 \quad . \tag{6}$$

Von den Folgerungen aus dieser Gleichung sollen nur die für das Verständnis der hier behandelten Apparate wichtigsten Beziehungen ins Auge gefaßt werden.

Zur vollständigen Bestimmung der Bewegungsform sind noch Festsetzungen für den Anfangspunkt der Bewegung (Grenzbedingungen für $t = 0$), nämlich für den zu dieser Zeit bestehenden Ausschlag und für die Geschwindigkeit des Systemes zu diesem Zeitpunkt nötig.

Man hat bekanntlich bei schwingenden Vorgängen nach Gleichung (6) drei Fälle zu unterscheiden, welche von dem Verhältnis der Dämpfung (p) zur Trägheit (K) und Direktionskraft (D) abhängen:

a) Die Dämpfung ist so groß, daß das System überhaupt keine Schwingungen ausführt, sondern sich asymptotisch (kriechend) der Ruhelage nähert. Man bezeichnet diesen Zustand als den aperiodischen; es ist dann $p^2 > 4KD$ (Reelle Wurzel).

b) Ist dagegen $p^2 < 4KD$, so erhält man gedämpfte Schwingungen und im Grenzfall ($p = 0$) ganz ungedämpfte Schwingungen (Komplexe Wurzel).

c) Wenn endlich $p^2 = 4KD$ ist, so befindet sich das System in dem sogenannten Grenzfall der Aperiodizität. Dieser Fall ist besonders für die Drehspulgalvanometer wichtig und liefert einfache Bewegungsgleichungen.

Das System führt in diesem letzten Falle ebenfalls keine Schwingungen aus, aber eine geringe Verkleinerung von p oder Vergrößerung von K oder D bewirkt, daß wieder Schwingungen zustande kommen.

Für die Besprechung der verschiedenen Schwingungsarten ist es am bequemsten, von dem einfachsten Fall, nämlich den ganz ungedämpften Schwingungen, auszugehen, dann den Grenzfall der Aperiodizität zu behandeln und schließlich zu den gedämpften Schwingungen und der ganz aperiodischen Bewegungsform überzugehen. Die letztere hat zwar zurzeit kaum Bedeutung, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß sie in manchen Fällen Anwendung finden kann.

1. Ungedämpfte Schwingungen. Im Fall ungedämpfter Schwingungen ist die Dämpfungskonstante $p = 0$, so daß das mittlere Glied der Differentialgleichung (6) verschwindet. Dieselbe lautet also dann:

$$K \frac{d^2 \varphi}{d t^2} + D \varphi = 0 \quad . \tag{7}$$

Macht man die Annahme, daß zur Zeit $t = 0$ das System sich in der Ruhelage befindet und eine Geschwindigkeit v_0 in diesem Zeitpunkte besitzt, die von einer vorhergehenden Schwingung oder aber von einem Stoß herrührt (Ballistisches Galvanometer), so erhält man, wenn zunächst a und b beliebige Konstanten bedeuten:

$$\varphi = a \sin b t \tag{8}$$

als allgemeine Lösung der Differentialgleichung. Der Wert von φ verschwindet, wie verlangt zur Zeit $t = 0$. Aus der zweiten Grenzbedingung, daß für $t = 0$ auch $d\varphi/dt = v_0$ sein soll, folgt $a = v_0/b$, und aus der Differentialgleichung selbst ergibt sich $b = \sqrt{D/K}$ und $a = v_0 \sqrt{K/D}$, so daß man die den gestellten Bedingungen genügende Gleichung erhält:

$$\varphi = v_0 \sqrt{\frac{K}{D}} \cdot \sin \sqrt{\frac{D}{K}}\, t \quad . \tag{9}$$

Der Wert von φ verschwindet jedesmal, wenn der Sinus $= 0$ wird und erreicht sein Maximum $(\pm v_0 \sqrt{K/D})$, wenn der Sinus den Wert ± 1 annimmt. Das erstere tritt ein für $t\sqrt{D/K} = 0, \pi, 2\pi, 3\pi$ usw., das letztere für $t\sqrt{D/K} = \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2$ usw. Die Zeit, welche zwischen zwei Durchgängen des schwingenden Systemes durch die Nullage liegt, ist die halbe Schwingungsdauer. Wird diese mit τ bezeichnet, so ist also $\tau\sqrt{D/K} = \pi$ oder

$$\tau = \pi \sqrt{\frac{K}{D}} \quad . \tag{10}$$

Diese für das völlig ungedämpfte System geltende (halbe) Schwingungsdauer ist also nur abhängig von dem Verhältnis des Trägheitsmomentes zu der Direktionskraft. Die Beziehung gilt ganz allgemein; wird die Trägheit vergrößert, so wächst die Schwingungsdauer proportional der Wurzel aus derselben, wird dagegen die Direktionskraft vergrößert, so nimmt die Schwingungsdauer ab, ebenfalls mit der Wurzel aus dieser Größe. Ob es sich um sehr schwere oder sehr leichte Systeme handelt, ist dabei gleichgültig; stets kommt nur das Verhältnis von K zu D in Betracht.

Führt man die Schwingungsdauer τ in die obige Gleichung (9) ein, so erhält man:

$$\varphi = \frac{v_0 \tau}{\pi} \sin \frac{\pi}{\tau} t \quad , \tag{11}$$

und ferner für die Geschwindigkeit $v = d\varphi/dt$

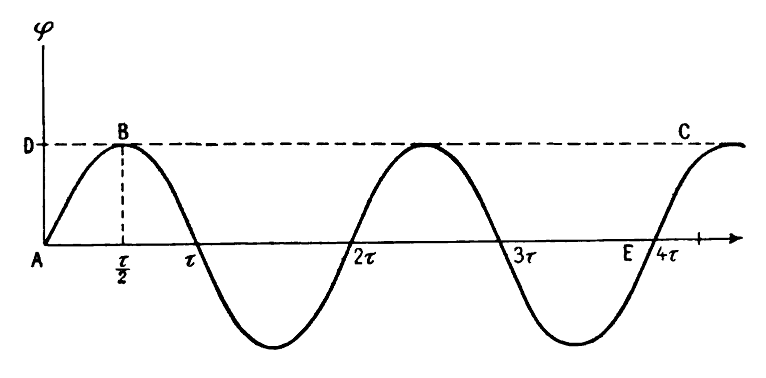
$$v = v_0 \cos \frac{\pi}{\tau} t \quad . \tag{12}$$

Die Schwingung erfolgt also wie bei einem einfachen ungedämpften Pendel (mit kleiner Amplitude) in Sinusform. Das System passiert die Ruhelage zur Zeit $t = 0, \tau, 2\tau$ usw. und befindet sich in einem Umkehrpunkt zur Zeit $t = \tau/2, 3\tau/2, 5\tau/2$ usw., wobei zugleich der Maximalwert von φ, der die Größe

$$\Phi = \pm \frac{v_0 \tau}{\pi} = \pm v_0 \sqrt{\frac{K}{D}} \tag{13}$$

hat, erreicht wird (AD Figur 72).

Nimmt man den Ausgangspunkt der Kurve nicht bei A, sondern bei B zur Zeit $t = \tau/2$, so ist das System ursprünglich in Ruhe und es wird ihm durch



Figur 72.

eine ablenkende Kraft ein Ausschlag von der Größe AD erteilt; doch wird die diesem Ausschlag entsprechende Ruhelage bei einem völlig ungedämpften System

niemals erreicht, sondern es pendelt dauernd um die neue Gleichgewichtslage AE hin und her. Die neue Ruhelage kann aus den Umkehrpunkten der Schwingungen abgeleitet werden.

2. Grenzfall der Aperiodizität. Wenn $p^2 = 4KD$ ist, nimmt die Differentialgleichung (6) ebenfalls eine einfache Form an. Man kann sie dann schreiben:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2\sqrt{\frac{D}{K}}\,\frac{d\varphi}{dt} + \frac{D}{K}\,\varphi = 0 \quad . \tag{14}$$

Die Bewegung des Systemes hängt also in diesem Falle gleichfalls nur von dem Verhältnis D/K oder mit anderen Worten von der Schwingungsdauer des ungedämpften Systemes ab. [Gleichung (10).]

Ist wieder, wie im Fall der ungedämpften Schwingungen zur Zeit $t = 0$ der Ausschlag $\varphi = 0$ und die Geschwindigkeit $v = d\varphi/dt = v_0$, so erhält man als Lösung der Differentialgleichung:

$$\varphi = v_0\, t \cdot e^{-\frac{\pi t}{\tau}} \tag{15}$$

und

$$v = v_0 \left(1 - \frac{\pi t}{\tau}\right) e^{-\frac{\pi t}{\tau}} \quad , \tag{16}$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet und τ denselben Wert wie oben (10) hat.

Diese Gleichungen stellen zunächst den Fall des ballistischen Ausschlages dar (vgl. ballistisches Galvanometer).

Wie man aus der Gleichung (16) ersieht, wird der Ausschlag ein Maximum für $t = \frac{\tau}{\pi}$, da dann die Geschwindigkeit $v = 0$ wird und die Bewegung umkehrt (vgl. auch Figur 78 bei $\vartheta = 1$).

Diese Zeit, die ballistische Ausschlagszeit, die bei dem Grenzfall der Aperiodizität eine ähnliche Rolle spielt, wie die Schwingungsdauer τ beim ungedämpften System, sei mit $\mathfrak{T}$ bezeichnet.

Dann ist also

$$\mathfrak{T} = \frac{\tau}{\pi} \tag{17}$$

die ballistische Ausschlagszeit.

Der maximale (ballistische) Ausschlag Φ hat die Größe:

$$\Phi = \frac{v_0 \mathfrak{T}}{e} \quad ; \tag{18}$$

ferner wird der Ausschlag zur Zeit t gegeben durch die Beziehung:

$$\varphi = \Phi\, e \frac{t}{\mathfrak{T}}\, e^{-\frac{t}{\mathfrak{T}}} = \Phi \frac{t}{\mathfrak{T}}\, e^{\left(1 - \frac{t}{\mathfrak{T}}\right)} \quad . \tag{19}$$

Wenn man $\mathfrak{T}$ als Zeiteinheit wählt und das Verhältnis

$$\frac{t}{\mathfrak{T}} = \vartheta \tag{20}$$

bezeichnet, so erhält man:

$$\frac{\varphi}{\Phi} = e\,\vartheta\, e^{-\vartheta} = \vartheta\, e^{(1-\vartheta)} \quad , \tag{21}$$

worin

$$\Phi = \frac{v_0\,\mathfrak{T}}{e} = \frac{v_0\,\tau}{e\,\pi} = \frac{v_0}{e}\sqrt{\frac{K}{D}} \tag{22}$$

ist.

Für $\Phi = 1$ und $\mathfrak{T} = 1$ ist die Anfangsgeschwindigkeit

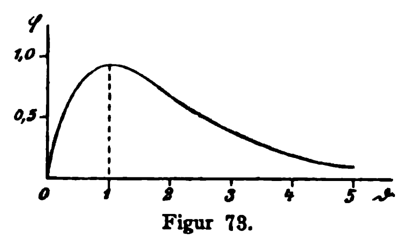
$$v_0 = e = 2{,}718 \quad . \tag{23}$$

Die Differentialgleichung (14) erhält durch die Einführung von ϑ statt t die einfachere Form

$$\frac{d^2\varphi}{d\vartheta^2} + 2\frac{d\varphi}{d\vartheta} + \varphi = 0 \quad . \tag{24}$$

Wählt man also die ballistische Ausschlagszeit $\mathfrak{T}$ als Zeiteinheit, so kann man die Bewegung aller Systeme, für die die Bedingung $p^2 = 4KD$ erfüllt ist, die also gerade keine Schwingung mehr ausführen, allgemein durch ein und dieselbe Kurve darstellen, wenn man die Kurve als Funktion von ϑ aufzeichnet und den jeweiligen Ausschlag als Bruchteil des maximalen Ausschlages Φ angibt.

In Figur 73 ist die Gleichung (21) graphisch dargestellt.



Figur 73.

Für $\vartheta = 1$, d. h. für $t = \mathfrak{T}$ erreicht die Funktion φ/Φ ihren Maximalwert $\varphi/\Phi = 1$ und nimmt für größere Werte von ϑ bzw. t allmählich in einer e-Funktion bis Null ab, nähert sich also, ohne daß das System eine Schwingung ausführt, asymptotisch der Ruhelage. Der Ausschlag beträgt noch ein Tausendstel des Maximalausschlages für $\vartheta\ (= t/\mathfrak{T}) = 10{,}3$ oder für $t = 10{,}3\ \mathfrak{T}$ bzw. $10{,}3\ \frac{\tau}{\pi}$ usw. In der folgenden Tabelle sind einige zusammengehörige Werte von ϑ und φ/Φ angegeben.

$\frac{\varphi}{\Phi}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{5000}$	$\frac{1}{10000}$
ϑ	10,3	12,0	12,6

Allgemein gilt die folgende Beziehung: Damit $\varphi/\Phi = 1/n$ wird, also φ auf den n-ten Teil des Maximalausschlages zurückgeht, muß ϑ der Gleichung $\vartheta e^{-\vartheta} = 1/e\,n$ genügen.

Durch diese Beziehung ist die Dauer des ballistischen Ausschlages und die Rückkehrzeit des Systems in die Ruhelage gegeben. Theoretisch wird ja allerdings die Ruhelage bei diesem Bewegungsvorgang erst nach unendlich langer Zeit erreicht, weil erst dann die e-Funktion in Gleichung (19) verschwindet. Praktisch aber genügt es in den meisten Fällen, wenn der Ausschlag auf etwa ein Promille zurückgegangen ist. Dies tritt nach den oben mitgeteilten Zahlen also ein nach einer Zeit, welche etwa dem dreifachen ($10{,}3/\pi$fachen) der halben Schwingungsdauer des ungedämpften Systems entspricht.

Die hier angestellten Betrachtungen gelten ganz allgemein, wenn sich das System im Zustand des aperiodischen Grenzfalles befindet; an diesem Zusammenhang läßt sich durch keine Variation von K, D oder p etwas ändern, solange die Beziehung $p^2 = 4KD$ gewahrt bleibt.

Die Kurve der Figur 73 gilt aber auch, wenn ϑ nicht von $\vartheta = 0$, sondern von $\vartheta = 1$ an gerechnet wird, d. h. also für die Bewegungsform eines Systemes, das sich ursprünglich in Ruhe befindet und dann durch die Einwirkung einer Kraft die Ablenkung Φ erfährt.

Diese neue Ruhelage wird auf $1/n$ des Gesamtausschlages erreicht, wenn man das entsprechende ϑ der Kurve aufsucht und den Wert um 1 verringert, d. h. also zur Zeit $\frac{t}{\mathfrak{T}} - 1$ oder nach $t - \mathfrak{T} = t - \pi\tau$ Sekunden, von Beginn der Bewegung an gerechnet.

Während das ungedämpfte System niemals seine Ruhelage wieder einnimmt, wenn es einmal daraus abgelenkt worden ist, sondern um die neue Ruhelage (A, E Figur 72) mit unveränderlichen Amplituden hin- und herschwingt, so daß man die Ruhelage nur aus den Umkehrpunkten des Systemes ableiten kann, nähert sich also das im aperiodischen Grenzfall befindliche System ziemlich rasch seiner endgültigen Ruhelage und kommt, ohne eine Schwingung auszuführen, dort an.

Man kann nachweisen, daß die Rückkehrzeit des Systemes in dem hier behandelten Fall am kürzesten ist.[1]) Aus diesem Grunde und noch anderen, die später zur Erörterung kommen werden, besitzt gerade der aperiodische Grenzfall eine erhebliche Wichtigkeit.

Wie oben gezeigt wurde, ist die ballistische Ausschlagszeit $\mathfrak{T}$ etwa $1/3$ der halben Schwingungsdauer des ungedämpften Systemes [Gleichung (17)]. Je nach dem Zweck, dem das Instrument dienen soll — ob zu ballistischen Messungen oder zu Messungen, bei denen das System eine endgültige neue Ruhelage einnimmt — wird man für $\mathfrak{T}$ bzw. τ verschiedene Werte wählen.

Für ballistische Messungen muß man eine erheblich größere Schwingungsdauer anwenden, als für den Fall des definitiven Ausschlages, damit man den Umkehrpunkt des Systemes bequem beobachten kann. Ausreichend erscheint etwa eine ballistische Ausschlagszeit von 4—5 Sekunden. Wählt man z. B. $\mathfrak{T} = 4$ Sekunden, so dauert es etwa 10 mal so lang, also ca. 40 Sekunden (Tabelle p. 139), bis das System auf ein Promille seine Ruhelage erreicht hat und für einen zweiten Versuch bereit ist.

Das System, welches eine ballistische Ausschlagszeit von 4 Sekunden besitzt, hat nach Gleichung (17) eine ungedämpfte (halbe) Schwingungsdauer von etwa 12 Sekunden.

Für den zweiten Fall (dauernder Ausschlag) wählt man meist eine (halbe) Schwingungsdauer von 5—10 Sekunden, so daß das System, wenn es sich im Grenzfalle der Aperiodizität befindet, eine Einstellungszeit von 15—30 Sekunden erfordert. Für die Rückkehr in die ursprüngliche Ruhelage, nachdem die ablenkende Kraft aufgehört hat, ist die gleiche Zeit erforderlich, so daß man mit einem solchen System, wenn ihm eine Ablenkung erteilt worden war, nach etwa einer halben bis einer Minute eine neue Messung ausführen kann.

Wenn das System weniger stark gedämpft ist, so wird hierzu eine größere Zeit erforderlich.

Außer den beiden oben behandelten Fällen des Grenzzustandes ist noch der Fall von einigem Interesse, daß auf das bewegliche System eine äußere Kraft k wirkt, die sich gleichmäßig mit der Zeit ändert, also von der Form $k = at$ ist, wo a eine Konstante, t die Zeit bedeutet. Wenn das Galvanometer keine Trägheit hätte, so würde diese Kraft dem System die Geschwindigkeit $V = a/D$ sofort erteilen. Infolge der Trägheit wird aber diese Geschwindigkeit erst nach einiger Zeit erreicht.

---

[1]) H. DIESSELHORST, Ann. d. Physik 9. 458. 1902.



Die Differentialgleichung (14) bzw. (24) ist dann durch die folgende zu ersetzen:

$$\frac{d^2 \varphi}{d \vartheta^2} + 2 \frac{d \varphi}{d \vartheta} + \varphi = V \vartheta \tag{25}$$

und die Bewegung des Galvanometers (der Ausschlag φ) wird gegeben durch die Beziehung:

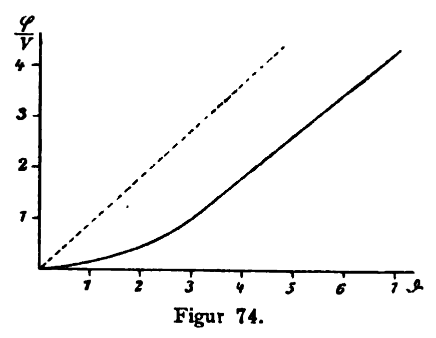
$$\frac{\varphi}{V} = \vartheta - 2 + (\vartheta + 2) e^{-\vartheta} . \tag{26}$$

Nach einer gewissen Zeit verschwindet das Glied mit der e-Funktion bis auf eine zu vernachlässigende Größe und man hat dann:

$$\frac{\varphi}{V} = \vartheta - 2 . \tag{27}$$

Es ist also eine dauernde zeitliche Verschiebung zwischen Kraft und System vorhanden, da der Ausschlag des letzteren für größere Werte ϑ von der Zeit $\vartheta = 2$ statt von $\vartheta = 0$ an zu rechnen ist.

Figur 74 zeigt den Verlauf der wieder allgemein für den aperiodischen Grenzzustand gültigen Formel (26); die punktierte Gerade entspricht dem Fall, daß keine Trägheit vorhanden wäre.



Figur 74.

Nach einer Zeit, die $\vartheta = 5$ entspricht, macht das Glied mit der e-Funktion nur noch etwa ein Promille aus. Der Ausschlag bleibt schließlich um den Betrag $2\,V$ hinter demjenigen zurück, den das System ohne Trägheit haben würde und es erreicht diesen Ausschlag um $2\,\mathfrak{T}$ Sekunden später, als wenn keine Trägheit vorhanden wäre. Bei schnell veränderlichen Vorgängen bleibt also ein gedämpftes Galvanometer um so mehr zurück, je größer die Schwingungsdauer des ungedämpften Systems ist. Man wird deshalb diese Schwingungsdauer möglichst klein zu machen suchen, wenn das Galvanometer dem Vorgang möglichst schnell folgen soll (vgl. z. B. die Oszillographen). Obgleich in diesem Falle ein weniger gedämpftes System den Vorzug zu verdienen scheint, ist doch auch hier der aperiodische Zustand vorteilhaft, weil anderenfalls Schwingungen auftreten, die die Beobachtung im Anfang der Bewegung des Systemes stören.

3. Gedämpfte Schwingungen. Um die für bewegliche Systeme wichtigen Beziehungen gedämpfter Schwingungen abzuleiten, gehen wir zurück auf die allgemeine Differentialgleichung (6) auf p. 136 und setzen wieder voraus, daß sich das bewegliche System zur Zeit $t = 0$ in der Nullage befindet und die Geschwindigkeit v_0 besitzt.

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung ist bekanntlich:

$$\varphi = C_1 e^{\alpha_1 t} + C_2 e^{\alpha_2 t} , \tag{28}$$

worin C_1 und C_2 Konstanten bedeuten und α_1 und α_2 die Wurzeln der Gleichung:

$$K \alpha^2 + p \alpha + D = 0 \tag{29}$$

darstellen.

Die Wurzeln dieser Gleichung sind:

$$\alpha = -\frac{p}{2K}(1 \pm \beta) \quad , \tag{30}$$

wo

$$\beta = \sqrt{1 - \frac{4DK}{p^2}} \text{ ist} \quad . \tag{30a}$$

Je nachdem β reell oder imaginär, d. h. $p^2 >$ oder $< 4DK$ ist, erhält man eine aperiodische Bewegung oder es finden gedämpfte Schwingungen statt.

Infolge der angegebenen Grenzbedingungen, aus denen sich die Konstanten C_1 und C_2 ergeben, erhält die Gleichung (28) die Form:

$$\varphi = \frac{v_0}{\alpha_1 - \alpha_2}\left(e^{\alpha_1 t} - e^{\alpha_2 t}\right) \tag{31}$$

oder

$$\varphi = \frac{K v_0}{p\beta} e^{-\frac{p}{2K}t}\left(e^{\beta\frac{p}{2K}t} - e^{-\beta\frac{p}{2K}t}\right) \quad , \tag{31a}$$

und

$$v = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{v_0}{2\beta} e^{-\frac{p}{2K}t}\left\{(1+\beta)e^{-\frac{p}{2K}\beta t} - (1-\beta)e^{\frac{p}{2K}\beta t}\right\} . \tag{31b}$$

Für $t = 0$ wird dann, wie verlangt, $\varphi = 0$ und $v = v_0$.

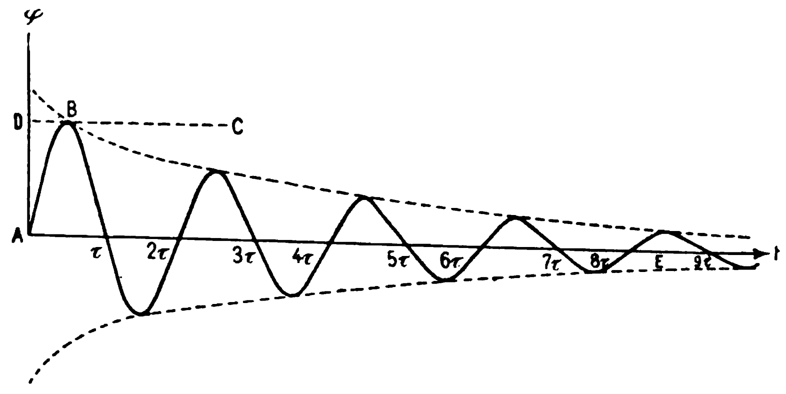
Um gedämpfte Schwingungen zu erhalten, muß $4DK > p^2$, oder β imaginär sein. Zerlegt man dann in Gleichung (31a) die e-Funktionen nach der Formel $e^{ix} = \cos x + i \sin x$, so erhält man für den reellen Teil die Gleichung:

$$\varphi = \frac{2Kv_0}{p\beta} e^{-\frac{p}{2K}t} \sin \beta \frac{p}{2K} t \quad , \tag{32}$$

worin β den Wert hat:

$$\beta = \sqrt{\frac{4DK}{p^2} - 1} \quad . \tag{33}$$

Der Ausdruck (32) stellt eine sinusförmige Bewegung dar, deren Amplituden



Figur 75.

gemäß der e-Funktion abnehmen, die also eine gedämpfte Schwingungsform hat. Figur 75 zeigt eine solche Schwingungsform.

Der Wert von φ wird Null für:

$$\beta \frac{p}{2K} t = 0,\ \pi,\ 2\pi,\ 3\pi \text{ usw.} \tag{34}$$

Zwischen zwei Durchgängen durch den Nullpunkt ($\varphi = 0$) verstreicht die halbe Schwingungsdauer T, welche somit gegeben ist durch die Beziehung:

$$T = \frac{2K\pi}{\beta p} \ . \tag{35}$$

Man kann dann die obige Gleichung (32) schreiben:

$$\varphi = \frac{T}{\pi} v_0 e^{-\frac{p}{2K}t} \sin \pi \frac{t}{T} \ ; \tag{36}$$

ferner erhält man für die Geschwindigkeit

$$v = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{T}{\pi} v_0 e^{-\frac{p}{2K}t} \left(\frac{\pi}{T} \cos \pi \frac{t}{T} - \frac{p}{2K} \sin \pi \frac{t}{T} \right) . \tag{37}$$

Diese Geschwindigkeit wird jedesmal dann Null, wenn

$$\operatorname{tg} \frac{\pi t}{T} = \frac{2K}{p} \frac{\pi}{T} \tag{38}$$

ist.

Zwischen zwei aufeinanderfolgenden maximalen Ausschlägen nach entgegengesetzter Seite liegt also ebenfalls die Zeit T.

Hat der erste maximale Ausschlag die Größe $+\varphi_1$, so ist deshalb nach Gleichung (36) der

$$\text{zweite maximale Ausschlag } \varphi_2 = -\varphi_1 e^{-\frac{p}{2K}T} \ , \tag{39}$$

$$\text{dritte} \quad „ \quad „ \quad \varphi_3 = +\varphi_1 e^{-\frac{p}{2K}\cdot 2T}$$

usw.

Das Verhältnis zweier aufeinanderfolgenden Ausschläge ist also stets gleich groß; man bezeichnet dasselbe mit dem Namen Dämpfungsverhältnis (k).

Diese Größe ist also:

$$k = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{\varphi_2}{\varphi_3} = \cdots = e^{\frac{p}{2K}T} \ . \tag{40}$$

Den natürlichen Logarithmus dieses Wertes nennt man das Logarithmische Dekrement (Λ) und hat demnach die Beziehung:

$$\Lambda = \lg \text{nat}\, k = \frac{p}{2K} T \ . \tag{41}$$

Für die Zeit t_1, zu welcher der erste maximale Ausschlag eintritt, erhält man daher aus Gleichung (38 und 41) die Beziehung:

$$\operatorname{tg} \frac{\pi t_1}{T} = \frac{2K}{p} \frac{\pi}{T} = \frac{\pi}{\Lambda} \quad \text{und} \quad \frac{p}{2K} = \frac{\Lambda}{T} \tag{42}$$

oder:

$$t_1 = \frac{T}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda} \quad . \tag{43}$$

Für den ersten Ausschlag φ_1 selbst ergibt sich, da

$$\sin\left(\operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda}\right) = \frac{\pi}{\sqrt{1 + \left(\frac{\varLambda}{\pi}\right)^2}} \tag{44}$$

ist, unter Beachtung von (42) und (43):

$$\varphi_1 = \frac{v_0 T}{\sqrt{1 + \left(\frac{\varLambda}{\pi}\right)^2}} e^{-\frac{\varLambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda}} \quad . \tag{45}$$

Nach (41) kann man auch schreiben:

$$e^{-\frac{\varLambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda}} = k^{-\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda}} \quad . \tag{46}$$

Für diese Größe gibt es Tabellen, mittelst deren man aus der Größe des ersten gedämpften Ausschlages die Geschwindigkeit v_0 berechnen kann, welche bei ballistischen Galvanometern als Maß des durch das Instrument gegangenen Stromstoßes, bzw. der Elektrizitätsmenge zu gelten hat. (Siehe ballistisches Galvanometer.)

Die folgende Tabelle ist dem Lehrbuch von KOHLRAUSCH entnommen und enthält zusammengehörige Werte von $\lambda = \lg k$, $\varLambda = \lg \operatorname{nat} k$, k, $\sqrt{1 + \frac{\varLambda^2}{\pi^2}}$, $k^{\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda}}$.

Gedämpfte Schwingungen.

$\lambda = \lg k$	$\varLambda = \lg \operatorname{nat} k$	k	$\sqrt{1 + \frac{\varLambda^2}{\pi^2}}$	$k^{\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda}}$	$\lambda = \lg k$	$\varLambda = \lg \operatorname{nat} k$	k	$\sqrt{1 + \frac{\varLambda^2}{\pi^2}}$	$k^{\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda}}$
0	0	1,000	1,0000	1,0000	0,80	1,8421	6,310	1,1592	1,8406
0,05	0,1151	1,122	1,0007	1,0578	0,90	2,0723	7,943	1,1980	1,9185
0,10	0,2303	1,259	1,0027	1,1160	1,00	2,3026	10,00	1,2396	1,9892
0,15	0,3454	1,413	1,0060	1,1745	1,5	2,4539	31,62	1,4862	2,2512
0,20	0,4605	1,585	1,0107	1,2324	2,0	4,6052	100,0	1,7745	2,4050
0,25	0,5756	1,778	1,0167	1,2900	2,5	5,7565	316,2	2,0875	2,4978
0,30	0,6908	1,995	1,0239	1,3469	3,0	6,9078	1000	2,4155	2,5562
0,35	0,8059	2,239	1,0324	1,4029	4,0	9,2103	10000	3,0976	2,6214
0,40	0,9210	2,512	1,0421	1,4578	5,0	11,513	100000	3,7987	2,6544
0,50	1,1513	3,162	1,0650	1,5635	10,0	13,026	10^{10}	7,3972	2,7015
0,60	1,3816	3,981	1,0924	1,6630	∞	∞	∞	∞	2,7183
0,70	1,6118	5,012	1,1239	1,7554					

Aus $\frac{p}{2K} \beta = \frac{\pi}{T}$ (Gleichung 35) und $\frac{p}{2K} = \frac{\varLambda}{T}$ (Gleichung 42) folgt ferner:

$$\beta = \frac{\pi}{\varLambda} \quad . \tag{47}$$

Sodann erhält man aus Gleichung (38):

$$\frac{\pi}{\varLambda} = \sqrt{\frac{4K^2}{p^2}\frac{D}{K} - 1} \quad . \tag{48}$$

Nun ist aber nach Gleichung (10) p. 137 $\tau^2 = \pi^2 \frac{K}{D}$ und nach (42) $\frac{4K^2}{p^2} = \frac{T^2}{\varLambda^2}$, so daß man erhält:

$$T = \tau \sqrt{1 + \frac{\varLambda^2}{\pi^2}} \quad . \tag{49}$$

Die Schwingungsdauer τ des ungedämpften Systemes läßt sich also aus derjenigen des gedämpften Systemes (T) und dem zugehörigen logarithmischen Dekrement ($\varLambda$) berechnen (vgl. auch die Tabelle auf voriger Seite).

Mit zunehmender Dämpfung wächst die Schwingungsdauer nach Gleichung (49) und wird schließlich im Grenzfall (siehe diesen p. 138) unendlich. T und $\varLambda$ stehen nach den oben angeführten Gleichungen (41, 48) mit den Konstanten K, D, p des schwingenden Systemes in Zusammenhang.

Zwei Schwingungsdauern T_1 und T_2 desselben verschieden stark gedämpften Systemes stehen mit den zugehörigen Größen $\varLambda_1$ und $\varLambda_2$ in folgender Beziehung:

$$T_1 : T_2 = \sqrt{\pi^2 + \varLambda_1^2} : \sqrt{\pi^2 + \varLambda_2^2} \quad . \tag{50}$$

Geht man, wie bei den analogen Betrachtungen für das ungedämpfte System (p. 137) für die Schwingungen nicht von dem Punkt A (Figur 75), sondern von B aus, so ist das System zur Zeit $t = 0$ in Ruhe und wird durch eine ablenkende Kraft in die neue Gleichgewichtslage AE gebracht, um welche es mit immer abnehmenden Amplituden hin und her schwingt, bis es schließlich in dieser neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe kommt.

4. Aperiodische Bewegung. Wenn in den Gleichungen (30) und (31) β reell, d. h. $p^2 \geqq 4KD$ ist, so finden keine Schwingungen mehr statt; im aperiodischen Grenzfall $p^2 = 4KD$ geht die Bewegung in der früher erörterten Weise vor sich (p. 138), ist p noch größer, so sind die Bewegungen aperiodisch und es gelten hierfür die Gleichungen (31), falls der Ausschlag ein ballistischer ist. Die Umkehrung der Bewegung findet statt zu der Zeit:

$$t' = \frac{K}{p\beta} \lg \frac{1+\beta}{1-\beta} \tag{51}$$

und der maximale Ausschlag hat die Größe:

$$\varphi_m = \frac{K v_0}{p\beta}\left\{\left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right)^{\frac{1-\beta}{2\beta}} - \left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right)^{\frac{1+\beta}{2\beta}}\right\} \quad . \tag{52}$$

Wenn p sehr groß wird, so nähert sich der Wert von β der 1 und das System bewegt sich nur sehr langsam oder wie man auch sagt „kriechend" voran. Die Bewegung geschieht dann nach der Umkehr angenähert in einer e-Funktion nach der Gleichung:

$$\varphi = \varphi_m e^{-\frac{D}{p}t} \quad , \tag{53}$$

wenn φ_m der ursprüngliche Ausschlag zur Zeit t' ist und t von diesem Zeitpunkt an gerechnet wird. Eine praktische Verwendung kann diese Bewegungsform wohl nur in seltenen Fällen finden.

Im folgenden sei der besseren Übersicht wegen nochmals eine Zusammenstellung der wichtigsten, für die Bewegung schwingender Systeme in Betracht kommenden Formeln gegeben, von denen mitunter Gebrauch zu machen sein wird.

5. Zusammenstellung der Formeln für schwingende Systeme.

Bezeichnungen:

φ = Ausschlagswinkel; K = Trägheitsmoment; D = Direktionskraft; p = Dämpfungskonstante; v_0 = Anfangsgeschwindigkeit beim ballistischen Ausschlag; τ = halbe Schwingungsdauer des ungedämpften Systemes; T = halbe Schwingungsdauer des gedämpften Systemes; $\mathfrak{T}$ = ballistische Ausschlagszeit im aperiodischen Grenzzustand; k = Dämpfungsverhältnis; Λ = logarithmisches Dekrement; t = Zeit in Sekunden.

A. Ungedämpftes System. ($p = 0$.)

Halbe Schwingungsdauer des ungedämpften Systemes:

$$\tau = \pi \sqrt{\frac{K}{D}} \quad .$$

Maximaler ballistischer Ausschlag (bzw. Amplitude):

$$\Phi_0 = \frac{v_0 \tau}{\pi} = v_0 \sqrt{\frac{K}{D}} \quad .$$

Jeweiliger Ausschlag φ zur Zeit $\vartheta = \frac{t}{\mathfrak{T}} = \frac{t\pi}{\tau}$:

$$\varphi = \Phi_0 \sin \vartheta \quad .$$

B. Aperiodischer Grenzzustand. ($p^2 = 4KD$.)

Ballistische Ausschlagszeit:

$$\mathfrak{T} = \frac{\tau}{\pi} = \sqrt{\frac{K}{D}} \quad .$$

Maximaler Ausschlag:

$$\Phi = \frac{v_0 \mathfrak{T}}{e} = \frac{\Phi_0}{e} = \frac{v_0}{e} \sqrt{\frac{K}{D}} \quad .$$

Ausschlag zur Zeit $\vartheta = \frac{t}{\mathfrak{T}}$:

$$\varphi = \Phi e \vartheta e^{-\vartheta} \quad .$$

(Für die zweite Periode des Grenzzustandes [nach Erreichung des maximalen Ausschlages] ist die Zeit von $\vartheta = 1$ an zu rechnen.)

C. Gedämpfte Schwingungen. ($p^2 < KD$.)

Das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Amplituden ist:

$$k = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{\varphi_2}{\varphi_3} = \cdots$$

Das logarithmische Dekrement:

$$\varLambda = \lg \operatorname{nat} k = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{4KD}{p^2} - 1}} .$$

Die halbe Schwingungsdauer:

$$T = \tau \sqrt{1 + \frac{\varLambda^2}{\pi^2}} = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{D}{K} - \left(\frac{p}{2K}\right)^2}} .$$

Da

$$\frac{\varLambda}{T} = \frac{p}{2K} \quad \text{und} \quad (\pi^2 + \varLambda^2) : \varLambda^2 = \frac{4KD}{p^2}$$

ist, so gelten die Beziehungen:

$$\frac{D}{K} = \frac{\pi^2 + \varLambda^2}{T^2}$$

und

$$\left(\frac{p}{2K}\right)^2 = \frac{D}{K} - \left(\frac{\pi}{T}\right)^2 = \frac{1}{\tau^2}\left(\frac{\varLambda^2}{1 + \frac{\varLambda^2}{\pi^2}}\right) .$$

Man findet also nur die Verhältnisse:

$$\frac{D}{K} \quad \text{und} \quad \frac{p}{D}$$

aus der Schwingungsdauer und dem logarithmischen Dekrement.

Der ballistische erste Ausschlag ist:

$$\varphi_1 = \frac{v_0 T}{\sqrt{1 + \left(\frac{\varLambda}{\pi}\right)^2}} \cdot e^{-\frac{\varLambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\varLambda}}$$

[vgl. auch Gleichung (46)].

Um aus zwei zusammengehörigen Werten von $\varLambda$ und T die Periode $\mathfrak{T}$ des Grenzzustandes zu finden, hat man zu beachten, daß

$$\mathfrak{T} = \sqrt{\frac{K}{D}}$$

ist; es folgt dann:

$$\mathfrak{T} = \frac{T}{\sqrt{\pi^2 + \varLambda^2}} .$$

B. Elektrodynamische Meßapparate.

Unter die elektrodynamischen Meßapparate, welche zur Messung eines elektrischen Stromes benutzt werden, sind die meisten als „Galvanometer" bezeichneten Instrumente zu rechnen, ferner die Mehrzahl der Amperemeter, Voltmeter usw., sowie die Dynamometer und Wattmeter.

Allen diesen Apparaten ist die Eigenschaft gemeinsam, daß ein bewegliches System durch elektromagnetische Fernwirkung eine Ablenkung erfährt, sei es nun, daß das bewegliche System eine stromdurchflossene Spule darstellt, wie bei den Drehspulgalvanometern und den Dynamometern oder durch aufgehängte Magnete bzw. weiches Eisen gebildet wird, wie es bei der Klasse der Nadelgalvanometer der Fall ist.

Unter den auf elektrodynamischem Prinzip beruhenden Instrumenten sind drei verschiedene Klassen zu unterscheiden:

1. Feststehende Spulen, die vom Strom durchflossen werden und bewegliche Magnete oder Weicheisennadeln: Nadelgalvanometer.

2. Feststehende Magnete oder Elektromagnete und bewegliche Spulen, die vom Strom durchflossen werden: Drehspulgalvanometer.

3. Feststehende und bewegliche Spulen, die beide vom Strom durchflossen werden: Dynamometer bzw. Wattmeter.

Unter die Klasse 2 fallen auch die Saitengalvanometer; die Oszillographen, welche hauptsächlich bei Wechselstrommessungen benutzt werden, gehören teils zur Klasse 1, teils zur Klasse 2.

Alle diese Instrumente kann man unter dem Sammelnamen „Galvanometer" zusammenfassen, ohne dadurch die Namengebung in besonderen Fällen zu beseitigen; diese spezielle Namengebung rechtfertigt sich teilweise durch den besonderen Zweck, für den das betreffende Instrument in erster Linie bestimmt ist. Damit ist allerdings nicht gesagt, daß es nur diesem speziellen Zweck dienen kann. Z. B. ist ein elektrodynamisches Voltmeter meist ebenso gut zur Messung eines Stromes, wie zur Messung einer Spannung zu gebrauchen. Ebenso kann ein als „Pyrometer" bezeichnetes Instrument auch zur Messung von Strom oder Spannung benutzt werden. Ferner läßt sich ein „Dynamometer" zur Strom-, Spannungs- oder Energiemessung verwenden. Die speziellen Namen können also mitunter irreführend sein, sind aber so eingebürgert, daß man sie mit in Kauf nehmen und berücksichtigen muß. Dagegen darf man sie nicht dem Einteilungsprinzip der Apparate zugrunde legen, wenn man Verwirrungen vermeiden will.

Empfehlenswert scheint es aber andererseits auf alle Fälle, den Namen „Galvanometer" nach Möglichkeit nur für die oben angeführten drei Klassen von Apparaten zu benutzen, welche auf der elektromagnetischen Wirkung des Stromes beruhen, obgleich auch hier, wie bereits früher erwähnt, der Sprachgebrauch inkonsequent ist. Würde man dagegen diejenigen Apparate, welche den elektrischen Strom messen, mit dem Namen „Galvanometer" bezeichnen, so würden z. B. Voltmeter, Wattmeter usw. streng genommen nicht darunter fallen und es würden neue Schwierigkeiten für die Einteilung der Meßinstrumente erwachsen. Aus diesem Grunde erscheint das hier befolgte Einteilungsprinzip wohl am zweckmäßigsten.

Zunächst sind nun noch einige, die Galvanometer allgemein betreffende Ausführungen zu machen, bevor auf die einzelnen Klassen selbst einzugehen ist. Die Ausführungen betreffen die Empfindlichkeit und die Dämpfung der Instrumente usw.

Empfindlichkeit der Galvanometer. Bei Galvanometern interessiert in erster Linie die Frage nach der Empfindlichkeit, weil hiervon das Anwendungsgebiet des Instrumentes abhängt. Man unterscheidet zwischen Stromempfindlichkeit und Spannungsempfindlichkeit, die aber durch den Widerstand des Galvanometers bzw. der Meßanordnung eng miteinander verknüpft sind.

Der Begriff „Empfindlichkeit" ist bei der Mannigfaltigkeit der Apparate nicht leicht ohne weiteres zu definieren. Dagegen ist dies — wenigstens scheinbar — leicht möglich für bestimmte Gruppen von Apparaten. Allgemein kann man wohl sagen, je empfindlicher ein Instrument ist, desto kleinere Ströme bzw. Spannungen kann man noch mit demselben messen. Andererseits ist auch

die obere Grenze der Stromstärke bzw. Spannung, welche mit dem betreffenden Instrumente gemessen werden kann, durch die Empfindlichkeit gegeben.

Betrachten wir beispielsweise ein direkt zeigendes Zeigerinstrument (Amperemeter) mit 150 Skalenteilen und proportionaler Skala, bei dem ein Skalenteil einer Stromstärke von 0,001 Ampere entspricht, so ist die untere Grenze des Instrumentes etwa 0,0001 Ampere, die obere ist 0,15 Ampere.

Welches ist nun die Empfindlichkeit des Instrumentes? Man könnte sagen — und dies wird auch meistens angegeben — die Empfindlichkeit beträgt 0,001 Ampere pro Skalenteil. Nun ist in diesem Falle die Größe eines Skalenteiles — in Winkelmaß ausgedrückt — ein zwar bestimmtes, aber völlig willkürliches Maß. Für die untere Grenze ist dabei angenommen worden, daß sich ein Zehntel eines Skalenteiles noch mit Sicherheit ablesen läßt. Die obige Empfindlichkeit würde dann besagen, daß sich eine Stromstärke von 0,15 Ampere mit einer Genauigkeit von 0,0001/0,15, d. h. von etwa $7 \cdot 10^{-4}$ des Wertes oder rund ein Promille messen läßt, während die kleinste noch meßbare Stromstärke 0,0001 Ampere beträgt. Die bloße Angabe: 0,001 Ampere pro Skalenteil genügt also nicht zur Charakterisierung des Instrumentes, welche doch eigentlich durch die Angabe der Empfindlichkeit gegeben werden soll. Zum mindesten gehört hierzu als weitere Angabe, welcher kleinste Bruchteil eines Skalenteiles noch mit Sicherheit festgestellt werden kann, für die obere Grenze kommt im vorliegenden Falle noch hinzu die Anzahl der Skalenteile, welche für die Messung zur Verfügung stehen. Die kleinste, mit Sicherheit ablesbare Größe hängt von verschiedenen Faktoren ab, von der Größe eines Skalenteiles in Millimeter, von der Dicke der Striche und des Zeigers, von der Zuverlässigkeit der Ablesevorrichtung, von der Sicherheit der Einstellung, von der Reibung in den Lagern u. a. m.

Man könnte deshalb daran denken, als Empfindlichkeit des Instrumentes diejenige kleinste Größe zu bezeichnen, welche sich noch mit Sicherheit ablesen läßt. Man würde dann im vorliegenden Falle sagen müssen, die Empfindlichkeit beträgt 0,0001 Ampere. Diese untere Grenze ist aber etwas subjektiv und läßt sich nicht exakt angeben, so daß auch in diesem Falle Schwierigkeiten erwachsen.

Ist das Instrument mit einem Spiegel versehen, um es für subjektive oder objektive Spiegelablesung benutzbar zu machen (vgl. p. 128), so ist mit keiner der oben angeführten Empfindlichkeitsangaben etwas anzufangen, wenn nicht außerdem der Winkel bekannt ist, welcher einem Skalenteil entspricht.

In diesem Falle müßte man also der Angabe für die Empfindlichkeit einen bestimmten Winkel zugrunde legen. Tatsächlich tut man dies auch oft für die mit Spiegel versehenen Instrumente. Häufig verfährt man dabei in der Weise, daß man ähnlich, wie es oben geschehen ist, die Empfindlichkeit in Skalenteilen angibt. Man nimmt dann an, daß die Entfernung der Skala vom Spiegel eine bestimmte Anzahl von Skalenteilen beträgt, z. B. 1000 oder 2000 Skalenteile. Dadurch wird die Angabe in Skalenteilen auf eine solche in Winkelmaß zurückgeführt. Allerdings bleibt auch in diesem Falle unbestimmt, welcher kleinste Bruchteil des Winkels sich noch mit Sicherheit bestimmen läßt.

Diese Größe ist aber für den Gebrauch des Instrumentes zweifellos von Wichtigkeit. Denn hiervon hängt es ab, mit welcher optischen Vergrößerung man arbeiten kann. Ist die Einstellung des Instrumentes sehr sicher und die Ruhelage gut, so kann man eine größere Empfindlichkeit dadurch erreichen, daß man einen größeren Skalenabstand wählt, während man anderenfalls durch Vergrößerung des Skalenabstandes nichts gewinnt, weil die Schwankungen der Einstellung ja in demselben Maße vergrößert werden, wie der zu messende Winkel selbst. Trotz gleicher Winkelempfindlichkeit, die sich durch die gleiche Zahl für zwei verschiedene Instrumente ausdrückt, können diese deshalb im Gebrauch eine verschiedene Meßgenauigkeit ermöglichen. Daher gibt die Angabe der Empfind-

lichkeit in Skalenteilen für eine bestimmte Stromstärke oder Spannung nur einen ungefähren Anhalt für die Anwendungsmöglichkeit des betreffenden Instrumentes und für die Meßgenauigkeit, die sich mit demselben tatsächlich erzielen läßt.

Empfindlichkeit in Skalenteilen oder Ampere. Häufig wird die Empfindlichkeit in der Weise angegeben, wie es oben bei dem Beispiel geschehen ist, d. h. man sagt, das Instrument gibt so und so viel Ampere bzw. Volt pro Skalenteil (z. B. 0,001 Ampere/Skalenteil). Dann ist das Instrument um so empfindlicher, je kleiner die dafür angegebene Zahl ist; dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Empfindlichkeit also der angegebenen Zahl nicht proportional ist, sondern dem Reziproken dieser Zahl. Man sollte daher davon abgehen, diese Größe als Empfindlichkeit zu definieren, sondern sollte, wie es ja auch vielfach geschieht, die reziproke Größe als Empfindlichkeit bezeichnen. Man hätte dann also als Empfindlichkeit eines Instrumentes die Anzahl Skalenteile anzugeben, die man für 1 Ampere bzw. Volt oder 1 Milliampere usw. erhält. (In dem obigen Beispiel also 1000 Skalenteile/Ampere oder 1 Skalenteil/Milliampere.) Diese Art der Empfindlichkeitsangabe soll im folgenden auch, soweit es zweckmäßig erscheint, zugrunde gelegt werden.

Die Zahlen bedeuten natürlich häufig nur eine rechnerische Größe, wie z. B. die Angabe: 1000 Skalenteile pro Ampere bei einem Instrument, das nur 150 Skalenteile besitzt und im Maximum nur mit 0,15 Ampere benutzt werden kann. Dies hindert aber nicht, die Empfindlichkeit in dieser Weise anzugeben.

Strom- oder Spannungsempfindlichkeit? Früher war es bei Instrumenten, welche zur Strommessung dienen, fast ausschließlich üblich, die Stromempfindlichkeit anzugeben. Diese Angabe findet sich auch heute noch vielfach allein in vielen Preisverzeichnissen. Häufig ist es aber wünschenswerter, statt dessen die Spannungsempfindlichkeit zu kennen, welche das Instrument in der günstigsten Anordnung besitzt. Die bloße Angabe der Stromempfindlichkeit kann sogar in manchen Fällen irreführend sein, wie z. B. bei Drehspul- und Saitengalvanometern, weil hierbei noch andere Faktoren zu berücksichtigen sind. An dieser Stelle sei auf die späteren Ausführungen hierüber verwiesen.

Abhängigkeit der Stromempfindlichkeit von den Konstanten des Instrumentes. Bei einem Instrumente mit drehbarem System hängt der durch einen Strom hervorgerufene Winkelausschlag in einfacher Weise mit anderen Konstanten des Instrumentes zusammen. Er ist unabhängig von dem Trägheitsmoment des Systemes, durch das nur die Schwingungsdauer beeinflußt wird; der Ausschlag ist um so größer, je kleiner die Direktionskraft D ist, welche das System wieder in die Ruhelage zurückzuführen sucht. Andererseits ist er dem Drehmoment proportional, welches von dem betreffenden Strom auf das System ausgeübt wird. Das Drehmoment des Stromes 1 CGS. (= 10 Ampere), welches mit q bezeichnet sei, wird die Dynamische Galvanometerkonstante genannt.

Die Größe:

$$C = \frac{D}{q} \tag{54}$$

bezeichnet man gewöhnlich als den Reduktionsfaktor des Galvanometers. Diese Größe in CGS. gibt diejenige Stromstärke an, welche dem Systeme den Winkelausschlag 1 in absolutem Maße $\left(= \frac{2\pi}{360} = 57,33^{0}\right)$ erteilt. Die zu messende Stromstärke ist dann:

$$I = C\varphi \quad , \tag{55}$$

wenn φ den gemessenen Ausschlag in absolutem Winkelmaße darstellt.

Der Reduktionsfaktor C ist der oben definierten Empfindlichkeit umgekehrt proportional; je kleiner C ist, desto empfindlicher ist das Instrument. Da in C die Direktionskraft enthalten ist, so erkennt man, daß auch die Schwingungsdauer des Instrumentes von Einfluß sein muß auf die Empfindlichkeit und daß durch Erhöhung der Schwingungsdauer eine größere Empfindlichkeit erzielt werden kann. In welcher Weise die Empfindlichkeit mit der Schwingungsdauer zusammenhängt, wird später näher erörtert werden. Der Zusammenhang ist bei den verschiedenen Typen von Instrumenten ein verschiedener, da die Empfindlichkeit außer von der Direktionskraft auch noch von der Größe q abhängt.

Spannungsempfindlichkeit. Für den Gebrauch der Galvanometer interessiert meist die Spannungsempfindlichkeit, welche man erhält, wenn man die Stromempfindlichkeit durch den Widerstand des Gesamtschließungskreises dividiert.

Dämpfung. Die Dämpfung des schwingenden Systemes ist gleichfalls von erheblicher Bedeutung für die Galvanometer und spielt eine besonders wesentliche Rolle bei dem Typus der Drehspulgalvanometer. Die gesamte Dämpfung setzt sich aus verschiedenen Teilen zusammen; nämlich aus der Dämpfung im offenen Stromkreis (Dämpfung des schwingenden Systemes durch die Luft, durch eine Flüssigkeit oder durch elektrische Wirbelströme in den schwingenden Metallmassen) und aus der Dämpfung, welche die im geschlossenen Stromkreis durch die Bewegung des Systemes induzierten Ströme bewirken. Diese Ströme sind abhängig von dem Widerstand R des Galvanometerkreises, dem sie umgekehrt proportional sind, ferner sind sie direkt proportional der dynamischen Galvanometerkonstante q und der jeweiligen Geschwindigkeit des Systemes v. Der induzierte Strom i hat also die Stärke:

$$i = \frac{q\,v}{R} \quad , \tag{56}$$

und das hierdurch erzeugte Drehmoment iq, welches der Bewegung des Systemes entgegenwirkt, ist demnach:

$$\frac{q^2}{R} v \quad . \tag{57}$$

Für die Dämpfung im offenen Stromkreis wird ebenfalls angenommen, daß sie proportional der Geschwindigkeit v ist (vgl. auch die Differentialgleichung (6) p. 136, in der $\frac{d\varphi}{dt} = v$ ist).

Wird der Dämpfungsfaktor im offenen Stromkreis mit p_0 bezeichnet, so ist der Gesamtdämpfungsfaktor p, welcher in die Differentialgleichung für die Bewegung eines schwingenden Systemes eingeht:

$$p = p_0 + \frac{q^2}{R} \quad . \tag{58}$$

Für den aperiodischen Grenzzustand gilt, wie früher gezeigt wurde (p. 136), $p = 2\sqrt{KD}$.

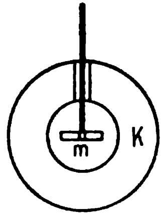
Ist p größer als dieser Wert, so ist der aperiodische Zustand vorhanden; man sagt dann, daß das Galvanometer „kriecht"; in diesem Zustande sind die Instrumente in den meisten Fällen unbrauchbar oder wenigstens unbequem. Ist dagegen $p < 4KD$, so befindet man sich in dem Gebiet der gedämpften Schwingungen, dem gewöhnlichen Zustand der Galvanometer; für $p = 0$ werden die Schwingungen ganz ungedämpft und das Galvanometer kommt niemals zur Ruhe, wenn es nicht künstlich beruhigt wird. Dieser Zustand ist im allgemeinen ebensowenig zu brauchen, wie der überaperiodische. Bei sehr geringer Dämpfung be-

ruhigt man die Schwingungen von Nadelgalvanometern mitunter durch Magnete, welche man im Tempo der Schwingung so dreht, daß sie der Bewegung entgegenwirken, indem man sie dabei allmählich entfernt; oder man bewirkt die Dämpfung durch geeignete Stromstöße, welche man in das Galvanometer sendet, indem man z. B. einen Magnet innerhalb einer mit den Galvanometerwindungen verbundenen Rolle bewegt; oder man schließt, wenn es sich um Drehspulgalvanometer handelt, das schwingende System kurz, wenn es durch die Ruhelage geht und dämpft dadurch die Bewegung in diesem Moment.

Als brauchbarer Schwingungszustand bleibt im allgemeinen nur derjenige der gedämpften Schwingung (mit nicht zu geringer Dämpfung) und der aperiodische Grenzzustand, in dem gerade keine Schwingung mehr ausgeführt wird.

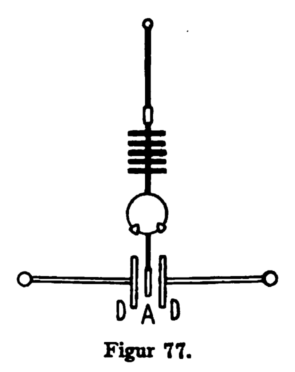
Während bei den Galvanometern des Drehspultypus die Dämpfung durch das schwingende System ohne weiteres selbst erreicht werden kann, bedarf man bei den Nadelgalvanometern hierzu besonderer Vorrichtung, um ein bequemes Arbeiten zu ermöglichen.

Zu diesem Zwecke sind bei manchen Galvanometern (z. B. bei denen nach Wiedemann) die Magnete (*m*, Figur 76) von einem starkwandigen Kupfergehäuse *K* umgeben, in dem durch die schwingenden Nadeln Wirbelströme erzeugt werden, welche die Bewegung dämpfen.



Figur 76.

Neuerdings benutzt man aber meist nach dem Vorgang von Ayrton Luftdämpfung (p. 151), indem an dem Magnetgehänge eine Aluminiumscheibe *A* (Figur 77) befestigt wird, die zwischen zwei gleich großen Metallscheiben (*D*), den Dämpferscheiben, schwingt. Zur Regulierung der Dämpfung können die Metallplatten in verschiedene Entfernung von der Dämpferscheibe gebracht werden (vgl. z. B. Kugelpanzergalvanometer von du Bois und Rubens.



Figur 77.

Im folgenden soll nun das Nadel- und das Drehspulengalvanometer mit drehbar schwingendem System gesondert behandelt werden.

1. Nadelgalvanometer.

Zumeist handelt es sich hierbei um die hochempfindlichen Spiegelgalvanometer für Gleichstrom, da man als Zeigerinstrumente heute zweckmäßig solche vom Drehspultypus anwendet, bei denen man noch den Vorteil einer gleichmäßig geteilten Skala erreichen kann (z. B. Präzisionsamperemeter usw., in der Form der sogenannten Westonzeiger).

Beim Nadelgalvanometer ist die dynamische Galvanometerkonstante q, d. h. das vom Strom 1 (in absolutem Maße) hervorgerufene Drehmoment, proportional dem magnetischen Moment M der beweglichen Magnete und der sogenannten Multiplikatorfunktion G der Spule, d. h. demjenigen Drehmoment, welches auf einen Magnet vom Moment 1 wirkt, wenn die Galvanometerspulen vom Strom 1 durchflossen werden; oder anders ausgedrückt, proportional dem magnetischen Feld der Spulen für den Strom 1 am Ort der Spulen. Man hat demnach:

$$q = M G \tag{59}$$

und ferner:

$$C = D / M G \quad . \tag{60}$$

Für die Direktionskraft D kommt, da man von der Torsion des Aufhängefadens hier meist absehen kann, nur das magnetische Richtfeld in Betracht. Dieses wird gebildet von dem Erdfeld, oder wie es jetzt bei den meisten Instrumenten der Fall ist, durch ein künstliches, von Richtmagneten hervorgerufenes Feld. Dem letzteren kann man eine beliebige Größe geben, so daß D bei demselben schwingenden System in weiten Grenzen variabel ist. Unverändert bleibt hingegen hierbei das Trägheitsmoment K des Systemes, welches mit D und der (halben) Schwingungsdauer τ im ungedämpften Zustand des Systemes durch die Beziehung $D = \pi^2 K/\tau^2$ verknüpft ist [Gleichung (10); p. 137].

Die Multiplikatorfunktion G ist von der Zahl und Gestalt der die Spule bildenden Drahtwindungen und von ihrer Entfernung von dem Magnetsystem abhängig. Füllt man den gleichen Wicklungsraum dieser Windungen mit Draht von anderem Querschnitt aus, so wächst der Widerstand der Spule mit dem Quadrat der Windungszahl; denn bei Verdoppelung der Windungszahl wird beispielsweise die Drahtlänge doppelt so groß, während der Querschnitt des Drahtes halb so groß werden muß, damit der Wicklungsraum derselbe bleibt. Allerdings gilt diese Beziehung nur angenähert, weil bei dieser Betrachtung die Umspinnung des Drahtes nicht berücksichtigt worden ist, welche gleichfalls Raum beansprucht, und zwar bei dünnem Draht verhältnismäßig mehr Raum als bei dickerem Draht und weil auch der zwischen den Drahtwindungen ungenutzt verbleibende Raum verschieden groß ist. Somit werden die Bedingungen für dünnen Draht, also für Spulen von hohem Widerstand, ungünstiger. Neuerdings vermeidet man mitunter die Umspinnung und benutzt die sogenannten Emailledrähte (Acetatdrähte), bei denen die Isolation einen geringeren Raum beansprucht, als wenn die Drähte umsponnen sind. Nennt man die Multiplikatorfunktion, mittels der oben angegebenen Beziehung auf 1 Ohm umgerechnet, g, so ist also für einen Widerstand R der Spule die Funktion

$$G = g\sqrt{R} \tag{61}$$

zu setzen, und man erhält, wenn noch der oben angegebene Wert von D eingeführt wird, für den Reduktionsfaktor C [Gleichung (54)] die Beziehung:

$$C = \frac{\pi^2 K}{Mg} \cdot \frac{1}{\sqrt{R} \cdot \tau^2} \tag{62}$$

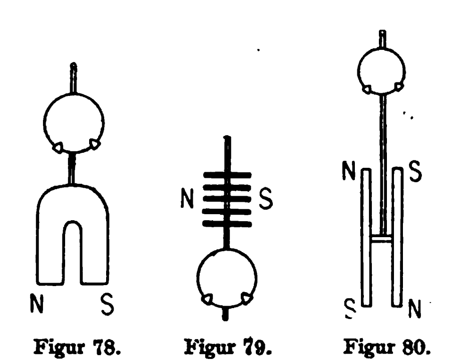
Die Stromempfindlichkeit eines Nadelgalvanometers nimmt also zu mit der Wurzel aus dem Widerstand der Spule und mit dem Quadrat der Schwingungsdauer. Betrachtet man verschiedene, auf gleichen Widerstand und gleiche Schwingungsdauer bezogene Galvanometer, so ist die Empfindlichkeit proportional dem Faktor:

$$\frac{Mg}{K} \tag{63}$$

Es kommt also einerseits darauf an, das Verhältnis $\frac{M}{K} = \frac{\text{Magnetisches Moment}}{\text{Trägheitsmoment}}$ für die schwingenden Magnete möglichst groß zu machen, also Systeme von großem magnetischem Moment bei kleiner Trägheit herzustellen, andererseits aber auch die auf 1 Ohm bezogene Multiplikatorfunktion g möglichst groß zu machen. Da dieselbe aber um so größer wird, je näher man mit den Windungen an die Nadel herankommen kann, so folgt daraus, daß es zweckmäßig ist, die Dimensionen des Systemes recht klein zu wählen, wodurch andererseits kleine Trägheit und kleine Direktionskraft erfordert wird. Die weiteren Konsequenzen aus diesen Forderungen sind im folgenden erläutert.

Für die erste Forderung, M/K möglichst groß zu machen, kommt in Betracht, daß für Stahlmagnete, wenn man von der Entmagnetisierung durch die Enden des Stabes absieht, das magnetische Moment proportional mit der Länge, das Trägheitsmoment dagegen mit der dritten Potenz der Länge wächst. Es würde sich also empfehlen, kurze, dicke Stabmagnete zu verwenden, wenn nicht gerade bei diesen das magnetische Moment infolge Entmagnetisierung durch die Enden so bedeutend verringert würde. Dieser Übelstand läßt sich aber durch verschiedene Kunstgriffe mildern.

Verschiedene Formen der Magnetsysteme. Man kann zu diesem Zweck den Magneten nach dem Vorgang von SIEMENS eine glockenförmige Gestalt geben (Glockenmagnet, Figur 78). Bei dieser Form hat der Magnet eine erhebliche Länge, während das Trägheitsmoment, welches bekanntlich für einen Massenpunkt mit dem Quadrat der Entfernung desselben von der Drehungsachse zunimmt, durch die Annäherung der Pole aneinander erheblich verringert ist. Infolge der Länge des Magneten hat derselbe sowohl ein großes magnetisches Moment, wie eine kleine Entmagnetisierung. Ein noch wesentlich geringeres Trägheitsmoment erzielt man bei dem Verfahren von W. THOMSON (Lord KELVIN), der an Stelle eines kurzen und dicken Magnetes eine Anzahl dünner Magnete vom gleichen Gesamtquerschnitt verwendet (Figur 79), die in solchem Abstand voneinander befestigt werden, daß sich die Pole nicht mehr gegenseitig beeinflussen. Eine dritte Möglichkeit zur Erreichung desselben Zweckes besteht in der Anordnung von P. WEISS[1]) (Figur 80), der zwei vertikale Stabmagnete von gleichen Dimensionen und gleichem magnetischen Moment in geringem Abstand voneinander und symmetrisch zur Drehungsachse in der Weise befestigt, daß die Pole entgegengesetzt gerichtet sind. Diese Kombination hat dann dieselbe Wirkung wie zwei kurze horizontale Magnete, die gegeneinander um 180° gedreht an gemeinsamer Achse befestigt sind; wegen der großen Länge der Magnete ist die Entmagnetisierung derselben nur gering. Da beide Magnete einander entgegenwirken, so werden sie von einem homogenen Feld nur wenig beeinflußt. Als nach außen wirksamer Magnet kommt nur die Differenz der beiden Magnete in Betracht. BROCA[2]) hat statt dessen zwei vertikale bipolare Magnete angewandt. Galvanometer nach diesem System werden jetzt von der Cambridge Scientific Instrument Co. in den Handel gebracht.



Figur 78. Figur 79. Figur 80.

Galvanometerspulen. Zur Erfüllung der zweiten Forderung, nämlich die Galvanometerfunktion g möglichst groß zu machen, müssen die Windungen nahe an die Magnetnadel herangeführt werden. Doch muß für die Bewegung der Nadel noch ein hinreichend großer Platz bleiben; andererseits dürfen auch die Windungen nur bis zu einer gewissen Grenze an die Nadel herangebracht werden, weil sonst die der Nadel zunächst liegenden Teile der Windungen eine Ablenkung in entgegengesetztem Sinne hervorrufen und dadurch die Empfindlichkeit des Galvanometers verringern, statt sie zu erhöhen. Aus diesem Grunde muß ein etwas größerer Raum frei bleiben, als zur Bewegung der Nadel ausreichend wäre.

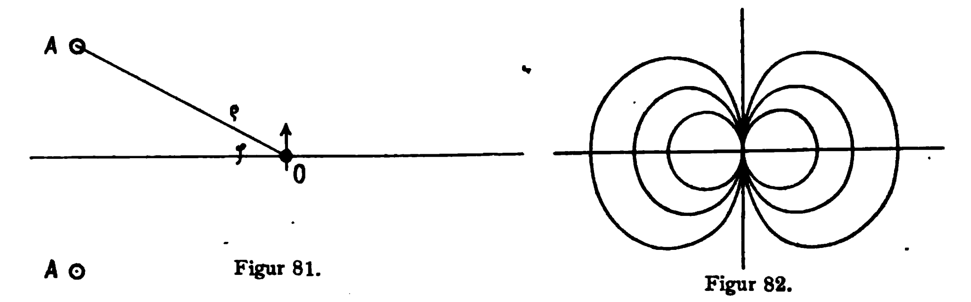
Nach dem BIOT-SAVARTschen Gesetz ist die elektromagnetische Wirkung

[1]) P. WEISS, Comptes rend. 120. 728. 1895.

[2]) BROCA, Comptes rend. 123. 101. 1896.



einer kreisförmigen Windung auf einen magnetischen Einheitspol am Ort des Nadelmittelpunktes umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung ϱ und proportional $\sin\varphi$ (Figur 81). Daher üben alle Windungen, deren Spuren auf einer Kurve $\varrho = k\sqrt{\sin\varphi}$ liegen, die gleiche Wirkung auf die Nadel aus. In Figur 81 stellen die kleinen Kreise AA die Spuren einer Windung auf der Zeichenfläche



Figur 81. Figur 82.

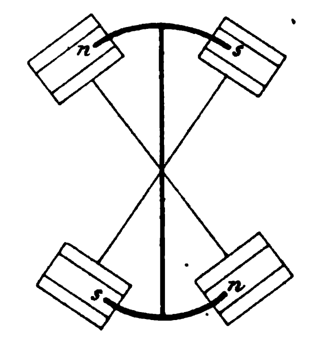
dar, während O der Mittelpunkt der Magnetnadel ist; in Figur 82 sind die durch die angegebene Gleichung dargestellten Kurvenscharen eingetragen.[1])

Gewöhnlich gibt man den Windungen kreisförmige Gestalt; die Windungskanäle sind meist rechteckig und schließen sich zweckmäßig der in Figur 82 wiedergegebenen Kurvenformen möglichst an. Mitunter muß man jedoch aus bestimmten Gründen einen anders gestalteten Wicklungsraum verwenden, wie z. B. einen solchen von halbkugelförmiger Gestalt beim Kugelpanzergalvanometer.

Die weiter von der Nadel entfernten Windungen haben eine geringere elektromagnetische Wirkung, da für diese der Radiusvektor ϱ größer ist. Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, macht man mitunter die der Nadel näher gelegenen Windungen aus dünnerem Draht, als die weiter entfernten Windungen. Die Theorie hierzu ist von MAXWELL in seinem bekannten Lehrbuch gegeben worden.[2])

Eine Verstärkung der elektromagnetischen Wirkung der Spulen kann durch weiches Eisen erreicht werden, wie bei dem Kugelpanzergalvanometer oder bei dem Vibrationsgalvanometer.

Bei den von ROSENTHAL[3]) angegebenen sogenannten Mikrogalvanometern wird, wie aus der Figur 83 ersichtlich ist, der Magnet in die Spule hineingezogen. Bei dieser Form kann man die Windungen sehr nahe an die Magnete heranbringen und dadurch die Galvanometerfunktion groß machen; doch sind die Magnetsysteme nicht so günstig, wie bei den anderen Galvanometerformen. Ähnliche Instrumente sind auch von GRAY[4]) und von KOLLERT[5]) konstruiert worden.



Figur 83.

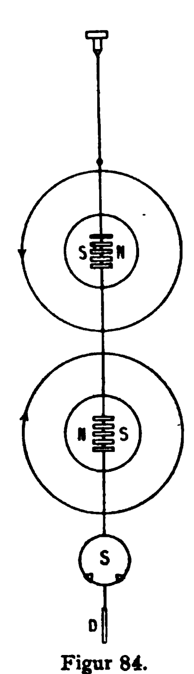
Astasie. Das Magnetsystem von P. WEISS und von BROCA (p. 154, Figur 80) ist ohne weiteres ein sogenanntes astatisches System, d. h. ein solches, bei dem sich die Wirkung der beiden miteinander fest verbundenen Magnete in bezug auf ein homogenes äußeres Magnetfeld aufhebt. Völlige Astasie würde erreicht sein, wenn das Magnetsystem durch ein äußeres homogenes Feld überhaupt nicht mehr

---

[1]) Siehe DES COUDRES, Ztschr. f. Elektrochemie **3**. 417, 441, 465, 489, 513. 1896/97.
[2]) CL. MAXWELL, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus II: 719.
[3]) ROSENTHAL, Wied. Ann. **23**. 677. 1884.
[4]) GRAY, Proc. Roy. Soc. **36**. 287. 1884.
[5]) KOLLERT, Wied. Ann. **29**. 491. 1886.



beeinflußt würde. Dann wäre nur noch die Direktionskraft der Aufhängung wirksam und das Magnetsystem wäre gegen äußere magnetische Störungen, so lange sie beide Magnete in der gleichen Stärke beeinflussen, vollständig geschützt. Dies ist aber nur ein Grenzfall, welcher in Wirklichkeit nie ganz erreicht wird.



Figur 84.

Andererseits ist ein solches System trotz der Astasie für äußere Richtkräfte doch für Strommessungen brauchbar, indem man zwei Rollen verwendet, welche auf beide Magnetsysteme im gleichen Drehsinn wirken. Figur 84 zeigt dieses Verfahren z. B. für das THOMSONsche System, welches durch die Anordnung zweier an demselben Stab befestigten, entgegengesetzt gerichteter Magnetsysteme gleichfalls astatisch gemacht ist. Bei der Anordnung von WEISS ist bei gleichem magnetischen Moment die Trägheit etwa dreimal so groß, als bei derjenigen von THOMSON, wenn in beiden Fällen die Entmagnetisierung vernachlässigt wird.

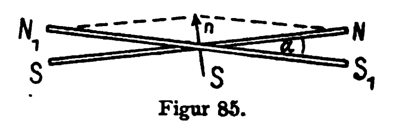
Die empfindlichsten Galvanometer sind daher wohl auch mit der THOMSONschen Anordnung erreicht worden, während die Glockenmagnete wegen ihrer größeren Trägheit zweckmäßig nur für ballistische Zwecke Anwendung finden. Doch ist es auch in diesem Falle günstiger, die Vergrößerung der Schwingungsdauer durch Verringerung der Direktionskraft, statt durch Vergrößerung der Trägheit zu bewirken [vgl. Formel (10) p. 137].

Der Spiegel wird in der Mitte zwischen beiden Magneten oder unterhalb derselben angebracht und soll die Trägheit des Systemes nicht wesentlich erhöhen (Figur 84). Bei empfindlichen Systemen werden deshalb oft sehr kleine Spiegel von wenigen Millimeter Durchmesser benutzt, wodurch die Ablesung allerdings erschwert wird.

Die astatischen Nadelsysteme spielten besonders früher, als die durch Eisen geschützten Galvanometer noch nicht vorhanden waren, eine wichtige Rolle, da sie wie diese gegen äußere Einflüsse ziemlich geschützt sind.

Wie schon erwähnt, ist vollkommene Astasie niemals zu erreichen, weil die beiden Nadelsysteme nie ganz gleich sind; sodann auch deshalb, weil sie nie völlig parallel zueinander stehen.

Wie aus Figur 85 zu ersehen ist, in welcher die beiden Magnetsysteme, welche das astatische System bilden, von oben gesehen dargestellt sind, erhält man in dem Falle, daß die beiden nahe gleichen Magnetsysteme NS und $N_1 S_1$ um einen kleinen Winkel α gegeneinander verdreht sind, als Resultante ein kleines magnetisches Moment ns, das im Falle völliger Gleichheit beider Systeme auf der Symmetrieachse dieser Magnete senkrecht steht. Das Nadelsystem stellt sich in diesem Fall also senkrecht zu dem Erdfeld bzw. dem künstlichen Richtfeld ein. Je kleiner der Winkel zwischen den beiden Magnetsystemen wird, um so kleiner wird die Resultante ns, desto kleiner also auch die Richtkraft des Feldes auf das System.



Figur 85.

Die magnetische Gleichheit der beiden Magnete läßt sich noch dadurch erhöhen, daß man den schwächeren derselben durch Annähern eines großen starken Magneten kräftiger magnetisiert, wobei die Magnete zweckmäßig in ein Glasrohr eingeschlossen werden, damit sie nicht in direkte Berührung mit dem großen Magnet kommen. Oder aber man bringt in die Ebene des stärkeren der beiden Magnete einen Ring aus weichem Eisendraht, wodurch ein Teil der Kraftlinien des Feldes absorbiert wird (SIEMENS).

Das Material der Magnete soll aus bestem gehärtetem Stahl von möglichst

großer Koerzitivkraft bestehen; für die kleinsten Magnete nimmt man Unruhfedern von Taschenuhren. Damit sie ihren Magnetismus nicht nachträglich ändern, müssen sie künstlich gealtert sein. Das von STROUHAL und BARUS [1]) hierfür angegebene Verfahren besteht darin, daß die Magnete nach der Magnetisierung einige Zeit auf 100° erwärmt werden, wodurch ein Teil des Magnetismus wieder verschwindet. Dann werden sie von neuem magnetisiert und wieder erwärmt usw. Nach der letzten Magnetisierung sollen sie ca. 6 Stunden lang auf 100° gebracht werden. Dies Verfahren ist ähnlich dem künstlichen Altern der Widerstände.

Das kleinste astatische Magnetsystem nach dem THOMSONschen Typus ist wohl von PASCHEN hergestellt worden.[2]) PASCHEN verwandte 13 Stück feiner Magnete von 1—1,5 mm Länge, die in einem Abstand von 0,8 mm voneinander zu beiden Seiten eines Glasfadens befestigt waren. Er erzielte damit die größte Galvanometerempfindlichkeit, die überhaupt erreicht worden ist (größter Wert von $\frac{M}{K} \cdot g$). Das Gewicht des Systemes betrug nur etwa 5 mg. Doch sind so leichte Systeme wegen der an den meisten Orten vorhandenen Erschütterungen im allgemeinen nicht zu brauchen und sind auch in der Anwendung sehr subtil.

Dazu kommt, daß neuerdings durch die großen Störungen des Erdfeldes infolge der Straßenbahnen usw. auch die gewöhnlichen astatischen Galvanometer, wenn sie nicht einem starken künstlichen Richtfeld unterworfen sind, zu große Unruhe zeigen. Denn auch der bei dem astatischen System resultierende kleine Magnet ist ja wie jeder einfache Magnet, den Schwankungen des Feldes unterworfen.

Daher ist das Bestreben dahin gegangen, magnetisch geschützte Galvanometer herzustellen, bei denen einerseits das Erdfeld und ebenso die Schwankungen desselben durch Eisenhüllen geschwächt werden, andererseits die nötige Richtkraft durch ein künstliches Magnetfeld oder durch die Torsion der Aufhängung erzeugt wird. In diesem Falle ist es aber auch ohne Bedeutung, astatische Magnetsysteme zu verwenden, weil diese ja nur die Wirkung des Erdfeldes im Verhältnis zur Galvanometerwirkung verringern sollen. Das Gleiche wird aber durch den magnetischen Schutz erreicht.

In weitgehendem Maße entspricht den Bedingungen eines magnetisch geschützten Galvanometers von hoher Empfindlichkeit das von DU BOIS und RUBENS angegebene Kugelpanzergalvanometer.

Astasieren und Richten durch feststehende Magnete. Während bei den astatischen Systemen das magnetische Moment des resultierenden Magneten klein gemacht und dadurch die auf das System wirkende Richtkraft verringert wird, kann das gleiche Resultat auch bei einem nicht astatischen System dadurch erreicht werden, daß man das richtende Feld durch feststehende Magnete schwächt. Man kann das Verfahren auch auf die astatischen Systeme anwenden, die ja gleichfalls einem einfachen Magnete entsprechen, und kann auf diese Weise die Richtkraft dieser Systeme noch mehr schwächen.

Dem Feld, in welchem die bewegliche Magnetnadel schwingt, kann man durch geeignete Hilfsmagnete jede beliebige Stärke und Richtung geben. Dies läßt sich schon erreichen durch einen einzigen Magnet, den man in passende Entfernung unter oder über dem schwingenden System und in einer bestimmten Richtung zu dem Feld aufstellt; zu diesem Zwecke wird er zweckmäßig auf einer Stange drehbar und verschiebbar angebracht.

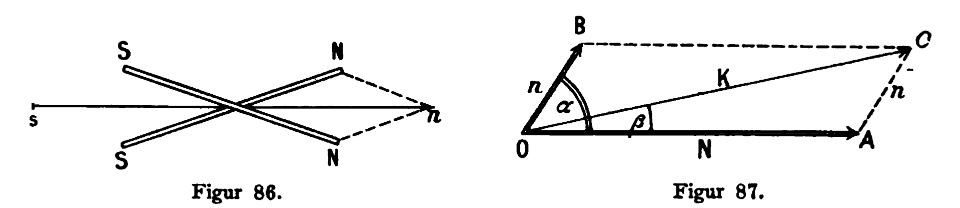
Bequemer aber ist es, zwei Magnete von nahe gleicher Stärke zu verwenden, die gegeneinander verdreht werden können und außerdem gemeinsam

[1]) STROUHAL u. BARUS, Wied. Ann. 20. 662. 1883.
[2]) PASCHEN, Ztschr. f. Instrk. 13. 13. 1893.



drehbar und verschiebbar auf einer Stange angebracht sind (vgl. Figur 97). Um ein homogenes Feld zu erzielen, giebt man den Magneten die in der Figur ersichtliche, nach unten gebogene Form. Das von diesen Magneten erzeugte Feld kann nahe auf Null gebracht und bis zu dem durch die Addition beider Magnete erreichbaren Feld variiert werden, ohne daß man die Entfernung der Magnete wesentlich zu verändern braucht. Das Feld ns der beiden Richtmagnete NS fällt dann nahe in die Symmetrielinie derselben (vgl. Figur 86).

Den Grad der Astasierung erkennt man am besten aus der Schwingungsdauer des beweglichen Systemes, da sich die Felder wie die Quadrate der Schwingungsdauern des Systemes verhalten. Nimmt man dabei das Erdfeld als



Figur 86. Figur 87.

Einheit an, indem man die Schwingungsdauer des Systemes im Erdfeld zugrunde legt, so ist z. B. ein vierfach astasiertes System ein solches, bei dem die Schwingungsdauer das Doppelte derjenigen im Erdfeld beträgt. Entsprechend ist dann auch die galvanometrische Empfindlichkeit die vierfache [Formel (62), p. 153].

In welcher Weise die Astasierung vorzunehmen ist, ergibt sich aus folgenden Überlegungen.

In Figur 87 sei $N = OA$ die Richtung und Größe des ursprünglichen, ohne Astasierung vorhandenen Feldes, $n = OB$ die Richtung und Größe des astasierenden Hilfsfeldes, welches mit N den Winkel α bildet (von der Richtung N aus in der dem Uhrzeiger entgegengesetzten Drehrichtung gerechnet). Ferner sei K nach Richtung und Größe das resultierende Feld OC, das im allgemeinen Fall größer oder kleiner als N sein kann und mit N den Winkel β einschließt.

Es gelten dann die Gleichungen:

$$K^2 = N^2 + n^2 + 2\,Nn\cos\alpha \tag{64}$$

und

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{n\sin\alpha}{N + n\cos\alpha}\,. \tag{65}$$

Für $n < N$ hat β ein Maximum, und zwar für $\cos\alpha = -\frac{n}{N}$; für größere Winkel α nimmt β dann wieder ab, der Maximalwert von β ist gegeben durch

$$(\operatorname{tg}\beta)_{\max} = \frac{n}{\sqrt{N^2 - n^2}}\,. \tag{66}$$

Wenn n sehr klein gegen N ist, so wird

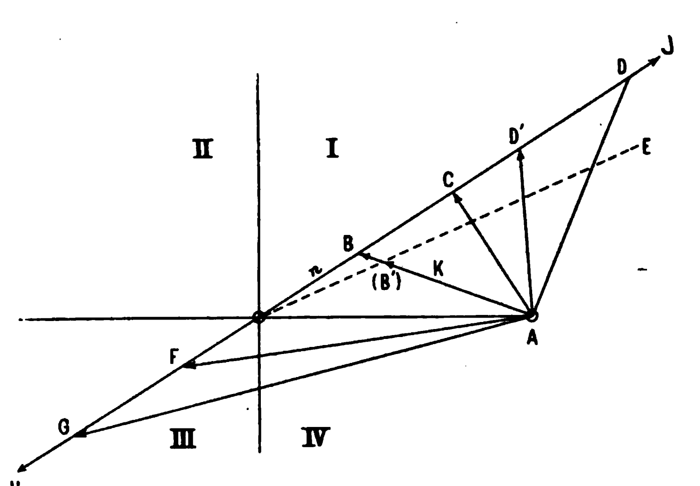
$$(\operatorname{tg}\beta)_{\max}\ \text{nahe} = \frac{n}{N}\ \text{und}\ \alpha\ \text{nahe} = 90^0\,. \tag{67}$$

Bei einer Drehung über 90^0 folgt also die Nadel nicht mehr mit. Wird der Hilfsmagnet um 360^0 gedreht, so geht das resultierende Feld zwischen

$\pm \beta$ max hin und her. (Man sagt in diesem Falle auch wohl „die Nadel schlägt um“, was besonders bei hoher Astasierung leicht vorkommt.)

Am besten lassen sich die beim Astasieren in Betracht kommenden Verhältnisse aus einer graphischen Darstellung übersehen.

Das ursprüngliche Feld sei nach Größe und Richtung durch die Linie OA (Figur 88) dargestellt, während die Resultierende in die Richtung OJ oder OH fallen und dabei verschiedene Größen annehmen soll. Es fragt sich nun, wie groß dann das Hilfsfeld sein und welche Richtung ihm gegeben werden muß. Ist z. B. die Resultierende gleich OD, so muß man dem Hilfsfeld die Richtung und Größe von AD geben, wobei man sich die Kraft AD im Punkt O angreifend zu denken hat (vgl. hierzu die vorige Figur, in der ebenso AC nach Größe und Richtung das in O angreifende Hilfsfeld OB darstellt). Will man nun in Figur 88 das resultierende Feld verkleinern, ohne seine Richtung zu ändern, also die Astasierung des ursprünglichen Feldes OA in der Richtung OJ weiter treiben, so hat man zunächst auch das Hilfsfeld zu verkleinern und entgegengesetzt dem Sinn des Uhrzeigers zu drehen; z. B. muß man ihm die Richtung und Größe von AD' geben, wenn das astasierte Feld die Größe OD' haben soll. In dieser Weise muß das Hilfsfeld zur weiteren Verkleinerung des resultierenden Feldes verkleinert werden, bis das letztere die Größe OC erreicht hat und das Hilfsfeld auf ihm senkrecht steht. In diesem Falle ist unter Benutzung der in Figur 87 angewendeten Bezeichnungen:



Figur 88.

$$K^2 = N^2 - n^2 \quad , \tag{68}$$

und

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{n}{K}, \ \sin \beta = \frac{n}{N}, \ \sin \alpha = \cos \beta = \frac{K}{N} \ . \tag{69}$$

Soll nun das ursprüngliche Feld noch weiter astasiert werden, so muß das Hilfsfeld in demselben Sinne noch weiter gedreht werden, während es dabei aber nicht mehr verkleinert, sondern von dieser ausgezeichneten Stellung aus vergrößert wird (vgl. $K = AB$ in Figur 88, $n = OB$). Würde man dagegen das Hilfsfeld noch weiter verkleinern (AB'), so würde das astasierte Feld eine andere Richtung einnehmen (OB') und sich wieder mehr der Richtung des ursprünglichen Feldes nähern (Richtung OE). Der Zeitpunkt zur Verstärkung des Hilfsfeldes ist also gegeben, sowie bei der Drehung desselben das resultierende Feld dieser Drehung nicht mehr folgt, sondern sich in entgegengesetzter Richtung zu drehen beginnt.

Die Verstärkung und Schwächung des Hilfsfeldes erfolgt bei Anwendung eines einzelnen Astasierungsmagneten durch Annäherung und Entfernung desselben, bei Benutzung zweier Magnete (Figur 97) durch Veränderung des von

ihnen eingeschlossenen Winkels, eventuell verbunden mit gleichzeitiger Veränderung der Entfernung der Magnete vom Ort des zu astasierenden Feldes.

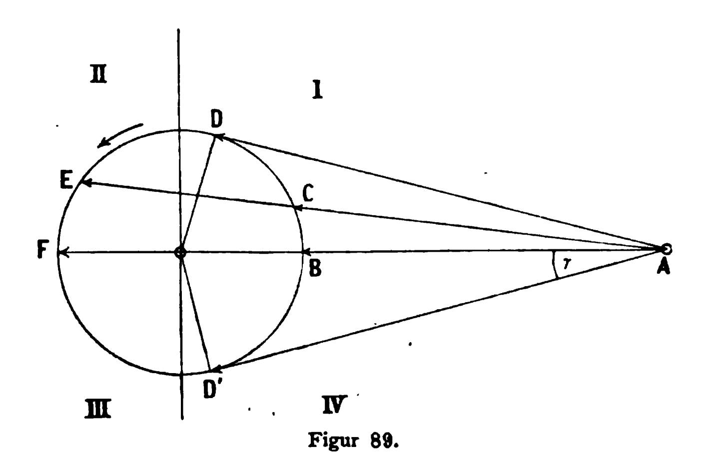
Die oben angegebenen Bedingungen gelten für den ersten (und vierten) Quadranten (Figur 88); im (zweiten und) dritten Quadranten liegen die Verhältnisse, wie man aus der Figur ohne weiteres entnehmen kann, etwas anders. Im dritten Quadrant muß zur Verkleinerung des resultierenden Feldes in der Richtung OH das Hilfsfeld (AG, AF) verkleinert und dabei im Sinne des Uhrzeigers gedreht werden. Eine Vergrößerung des Hilfsfeldes, um das resultierende Feld zu verkleinern, findet aber in diesem Quadranten nicht statt; es gibt in diesem keinen Umkehrpunkt, wie in dem ersten Quadrant. Nach diesen Regeln kann man dem astasierten Feld jede Richtung und Größe geben.

Von einer gewissen Bedeutung für die Beurteilung der bei astasierten Feldern in Betracht kommenden Verhältnisse ist auch noch die Frage, welche Größe und Richtung man dem Hilfsfelde geben muß, um ein astasiertes Feld von einer bestimmten Größe im Kreise herumzuführen.

In Figur 89 sei wieder OA das ursprüngliche Feld und

$$OB = OC = OD = OE = OF = OD'$$

das im Kreise herumzuführende astasierte Feld. Wenn das letztere die Lage OB einnimmt, so muß das Hilfsfeld die Größe und Richtung von AB besitzen. Soll sich das astasierte Feld in der Pfeilrichtung drehen und nacheinander die Richtungen OC, OD, OE, OF usw. einnehmen, so muß das Hilfsfeld zunächst vergrößert und im Sinne des Uhrzeigers gedreht werden, bis die Lage OD erreicht ist, in welcher das resultierende Feld senkrecht zu dem Hilfsfeld steht. Von hier an ist das Hilfsfeld im umgekehrten Sinn zu drehen unter stetiger Vergrößerung, bis die Lage OF erreicht ist. Dann



Figur 89.

muß unter Beibehaltung der Drehrichtung das Hilfsfeld wieder verkleinert werden, bis am Punkt D', welcher dem Punkt D korrespondiert, unter weiterer Verkleinerung desselben seine Drehrichtung wieder umkehrt. Für die Lagen OD und OD' des astasierten Feldes gelten die oben aufgestellten Beziehungen.

Aus der Figur 89 kann man weiter entnehmen, daß unter Umständen bei starker Astasierung (wenn also das Verhältnis des Kreisradius zu dem ursprünglichen Feld OA sehr klein ist), schon eine geringe Änderung der Stärke und Richtung des Hilfsfeldes (bzw. eines der komponierenden Felder) die Richtung des astasierten Feldes erheblich zu ändern imstande ist. Daher können auch Temperaturänderungen der zur Astasierung benutzten Magnete, durch die der Magnetismus derselben geändert wird, Schwankungen des astasierten Feldes hervorrufen. Ebenso werden auch die Schwankungen des Erdfeldes, wenn dieses als die eine Komponente benutzt wird, bei der Astasierung erheblich vergrößert. Daher verwendet man jetzt wegen der großen Störungen, welchen das Erdfeld ausgesetzt ist, wie erwähnt, meist künstliche Richtfelder; indessen ist das Erdfeld dabei meist nicht völlig ausgeschaltet, so daß auch diese Störungen nicht völlig verschwinden.

Aufhängung der Magnetnadeln. Man befestigt das schwingende Magnetsystem jetzt meist an Quarzfäden, die sehr fein hergestellt werden können und nicht hygroskopisch sind. Sie besitzen daher eine sehr kleine Torsion und sichern eine bessere Ruhelage des Galvanometers, als die früher benutzten Coconfäden.

Wegen der Starrheit der Quarzfäden muß bei der Befestigung besonders der leichten Systeme darauf geachtet werden, daß die Drehungsachse des Systemes mit der Symmetrieachse zusammenfällt, weil anderenfalls durch mechanische Erschütterungen leicht störende Schwingungen des Systemes eintreten können. Zur Verringerung dieser Schwingungen ist es vorteilhaft, die eventuell vorhandene Dämpferscheibe senkrecht zur Spiegelebene anzubringen (siehe THOMSONsches und Kugelpanzergalvanometer).

Normale Empfindlichkeit. Für die Spiegelgalvanometer wird jetzt meist der Ausschlag in Skalenteilen für 1 Mikroampere (10^{-6} Ampere) angegeben. AYRTON, MATHER, SUMPNER u. a. hatten vorgeschlagen, dabei die Entfernung der Skala zu 2000 Skalenteilen anzunehmen, doch ist später von LUMMER und KURLBAUM, denen auch DU BOIS und RUBENS gefolgt sind[1]), vorgeschlagen worden, eine Skalenentfernung von 1000 Skalenteilen den Angaben zugrunde zu legen. Wir wollen diese Voraussetzung im folgenden ebenfalls machen. Der einem Ausschlag von einem Skalenteile entsprechende Winkel ist in diesem Falle, da durch die Reflexion am Spiegel der Ausschlag des Systemes verdoppelt wird, gleich 1/2000, d. h. nahe gleich 2 Winkelminuten (103 Winkelsekunden).

Um die Angaben für die verschiedenen Galvanometer vergleichbar zu machen, rechnet man sie ferner um auf eine (halbe) Schwingungsdauer des Systemes von 5 Sekunden und auf einen Widerstand des Galvanometers von 1 Ohm. Die so berechnete Stromempfindlichkeit — also den Ausschlag in Skalenteilen bei einem Abstande (Spiegel-Skala) von 1000 Skalenteilen für 1 Mikroampere bei 5 Sekunden Schwingungsdauer und für 1 Ohm Widerstand nennt man die „normale Stromempfindlichkeit“. In analoger Weise wäre dann auch die „normale Spannungsempfindlichkeit“ für ein Mikrovolt zu definieren, die numerisch der normalen Stromempfindlichheit gleich ist, wenn dabei der Klemmenwiderstand des Galvanometers zugrunde gelegt wird.

Nennt man die „normale Stromempfindlichkeit“ E_0, die dem Widerstand R und der Schwingungsdauer T entsprechende dagegen E, so folgt für das Nadelgalvanometer aus der p. 158 angegebenen Beziehung (62) die Umrechnungsformel:

$$E = E_0 \sqrt{R} \frac{T^2}{25} . \qquad (70)$$

Die Werte für die normale Empfindlichkeit liefern vergleichbare Verhältniszahlen für die in der Formel (62) angegebene Galvanometerkonstante Mg/K.

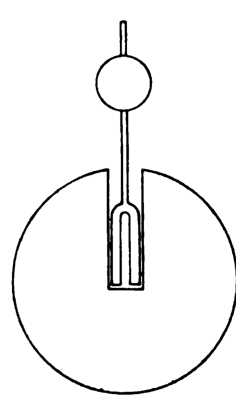
Die größte Empfindlichkeit der Versuchsanordnung wird bei einem Nadelgalvanometer in den meisten Fällen dadurch erreicht, daß der Widerstand der Galvanometerwindungen gleich dem Widerstande des äußeren Stromkreises gemacht wird. Ist nämlich der äußere Widerstand R, derjenige der Spulen r, so ist die Stromstärke im Galvanometer proportional $1/(R + r)$. Der Ausschlag wächst aber proportional mit der Strömstärke und mit $\sqrt{r}$, ist also proportional $\sqrt{r}/(R + r)$. Dieser Ausdruck hat sein Maximum für $R = r$ und wird in diesem Falle $1/2\sqrt{r}$. Näheres hierüber siehe bei den Methoden der Widerstandsmessung.

---

[1]) W. AYRTON, T. MATHER u. W. SUMPNER, Phil. Mag. (5) **30.** 58. 1890 und **46.** 349. 1898; O. LUMMER u. F. KURLBAUM, Wied. Ann. **46.** 206. 1892; H. DU BOIS u. H. RUBENS, Ann. d. Phys. **2.** 84. 1900; Ztschr. f. Instrk. **20.** 74. 1900.



Beschreibung einzelner Spiegelgalvanometer. Im allgemeinen erscheint es empfehlenswert, die Galvanometerspulen mit zwei parallelen Drähten gleichzeitig zu bewickeln. Dadurch wird es einerseits erreicht, daß man die Instrumente differential gebrauchen kann (siehe Differentialgalvanometer), andererseits läßt sich auf diese Weise die Isolation der Rollen prüfen; endlich aber kann man die Drähte entweder parallel oder hintereinander schalten, so daß man eine größere Mannigfaltigkeit der Schaltung besitzt und sich daher den Versuchsbedingungen besser anpassen kann, als wenn nur ein Draht auf die Spule aufgewickelt ist. Bei einem Galvanometer mit zwei Rollen hat man dann 4 Einzelwiderstände zur Verfügung. Wählt man diese z. B. bei zwei verschiedenen Rollenpaaren zu je 20 und je 1000 Ohm, so kann man folgende Widerstände schalten: 5, 20, 80, 250, 1000, 4000 Ohm. Diese Skala reicht für alle Fälle aus, da eine genaue Einhaltung des günstigsten Widerstandes nicht nötig ist, wie bei der Erörterung der Widerstandsmessungen näher gezeigt wird. Für die differentiale Wicklung ist ferner im allgemeinen auch keine Widerstands- und Wirkungsgleichheit erforderlich (siehe Differentialgalvanometer).



Figur 90.

Von älteren Galvanometertypen, die früher vielfach im Gebrauch waren, sei nur kurz erwähnt das

1. WIEDEMANNsche Galvanometer. Bei diesem Galvanometer hat der Magnet ringförmige Gestalt und schwingt innerhalb einer dickwandigen Kupferdämpfung. Bei der Ausführungsform von HARTMANN und BRAUN sind die dem Instrumente beigegebenen Spulen auf runden Stangen, welche zu beiden Seiten

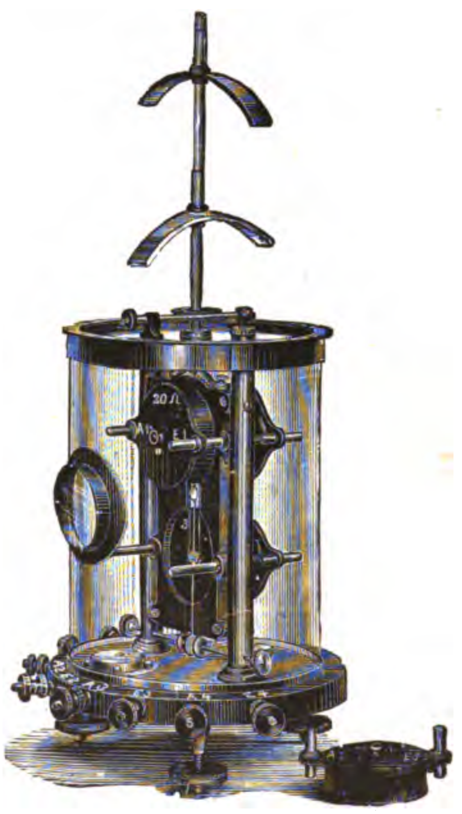


Figur 91.

des Galvanometers angebracht sind, verschiebbar angeordnet, um die Anwendung verschiedener Stromempfindlichkeit leicht zu ermöglichen. Die Anordnung ist ähnlich, wie bei dem Galvanometer nach Figur 91.

2. Glockengalvanometer von Siemens. Der Magnet hat Glockenform (vgl. p. 154) und schwingt ebenfalls in einer Kupferhülle, die eine erhebliche Dämpfung der Schwingungen bewirkt; siehe Figur 90. Durch diese Kupferhüllen geht aber ein wesentlicher und wirksamer Teil der Wickelung verloren. Figur 91 zeigt ein solches Galvanometer in der Ausführungsform von Hartmann und Braun, bei der der Richtmagnet auf Stangen verschiebbar angeordnet und das Beobachtungsfernrohr samt Skala gleich mit dem Galvanometer verbunden ist. (Die punktierte Lage zeigt das Fernrohr umgeklappt.) Natürlich kann man auch ein außenstehendes Fernrohr und eine weiter entfernte Skala benutzen. Der Spiegel ist in dem Gehäuse auf der Stange, welche den Magnet trägt, drehbar angeordnet.

Die Empfindlichkeit dieser Galvanometer ist verhältnismäßig nur gering (normale Stromempfindlichkeit etwa = 10) und sie finden aus diesem Grunde, sowie auch deshalb, weil man in den Drehspulgalvanometern heutzutage viel bequemere Instrumente besitzt, kaum noch Anwendung. In den Fällen, wo man aus bestimmten Gründen ein Nadelgalvanometer anwenden will, kann man vorteilhaft solche nach dem Thomsonschen Prinzipe (s. unter 3) mit astatischen Nadelpaaren oder das Kugelpanzergalvanometer benutzen (4).



Figur 92.

3. Astatisches Galvanometer nach Thomson und nach du Bois und Rubens. Das von Elliot (London) hergestellte Thomsonsche Galvanometer ist von du Bois und Rubens noch in einigen Punkten verbessert worden.[1]) Das nach diesen Angaben von Keiser & Schmidt (Berlin) hergestellte Instrument ist in Figur 92 abgebildet. Das Galvanometer hat vier Spulen und besitzt dadurch, besonders wenn noch außerdem differentiale Wickelung vorhanden ist, (s. vor. Seite) eine sehr vielseitige Schaltungsmöglichkeit. Die Spulen, von denen in der Figur die untere auf der Vorderseite abgenommen ist, werden auf Metallstangen aufgeschoben, welche die Verbindung mit den an der Fußplatte angebrachten Stellschrauben bewerkstelligen. Dem Instrument werden drei verschiedene Systeme, ein schweres zu etwa 1 g, ein mittleres zu 0,3 g und ein leichtes zu 0,1 g beigegeben, doch ist das leichte System meist der Erschütterungen wegen nicht brauchbar.

Die durch eine Mikrometerschraube verstellbaren Richtmagnete, welche die früher erwähnte (158) nach unten gebogene Form besitzen, sind, oberhalb des Glasgehäuses auf einer Stange verschiebbar angebracht. Unterhalb der

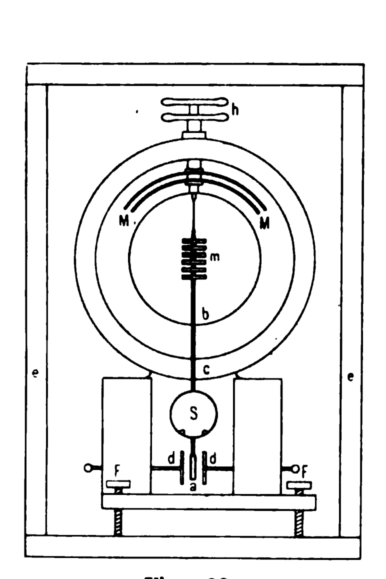
[1]) H. du Bois und H. Rubens, Wied. Ann. 48. 236. 1893.

Spulen ist der zwischen Metallscheiben schwingende Dämpfer sichtbar. Zum besseren Schutz des Galvanometers gegen Störungen des Erdfeldes kann man in der früher angegebenen Weise verfahren (p. 156).

Als „normale Stromempfindlichkeit“ dieses Galvanometers wird für das mittlere System $E_0 = 30$ angegeben, für das leichte System das Dreifache, für das schwere ein Drittel der Empfindlichkeit.

In den meisten Fällen ist es erforderlich, das Galvanometer erschütterungsfrei aufzuhängen (p. 133), besonders bei Anwendung der leichteren Systeme.

4. Kugelpanzergalvanometer von du Bois-Rubens.[1]) Dieses Galvanometer besitzt einen sehr vollkommenen magnetischen Schutz, da das äußere magnetische Feld durch drei Umhüllungen aus weichem Eisen nach den Messungen von du Bois und Rubens auf etwa den tausendsten Teil abgeschwächt wird.





Figur 93.



Figur 94.

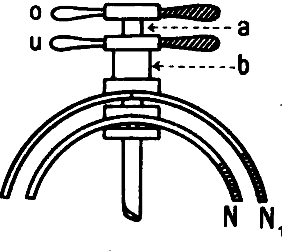
Das Instrument wird nach den Angaben der Erfinder von Siemens & Halske hergestellt.

Figur 93 gibt eine schematische Darstellung des Galvanometers, Figur 94 zeigt das Instrument ohne die äußerste zylindrische Schutzhülle. In Figur 93 ist *m* das bewegliche Nadelsystem, an welchem unterhalb der Spiegel *S* und senkrecht zu diesem die Dämpferscheibe *a* befestigt ist, welche zwischen den Scheiben *dd* schwingt. Ferner ist *b* die innerste, kugelförmige Eisenhülle, innerhalb deren sich die Windungen der Spule befinden, *c* die zweite, kugelförmige Eisenhülle und *e* die dritte Hülle, welche zylinderförmig gestaltet ist und nur eine Öffnung zur Beobachtung des Spiegels hat. Eine der mit Eisen umhüllten Spulen und die eine Hälfte der Eisenhülle *c* zeigt Figur 94 am Boden liegend. Das Instrument ist also allseitig durch weiches Eisen umgeben. Durch Fußschrauben *F* kann es justiert werden. *M* sind die inneren Richtmagnete, welche

[1]) H. du Bois und H. Rubens, Ann. d. Phys. (4) **2.** 84. 1900; Ztschr. f. Instrk. **20.** 67. 1900.

das künstliche Feld abgeben. Die Eisenhüllen bestehen aus ausgeglühtem, besten, weichen, schwedischen Schmiedeeisen von möglichst großer Permeabilität und geringer Koerzitivkraft. Sie müssen sorgfältig vor direkter Berührung mit magnetischen Körpern bewahrt bleiben. Die Astasierung und Richtung des beweglichen Systemes erfolgt in der früher angegebenen Weise (p. 157) mit Hilfe der innerhalb der Eisenkugeln befindlichen Magnete *M*, die von außen her durch Handhaben *h* verstellbar sind (vgl. auch Figur 95). An diesen sind die Pole durch verschiedene Farbe angedeutet, so daß man die Stellung der Magnete an jener der Handhaben erkennen kann.

Durch Drehung an der unteren Handhabe *u* werden die Magnete gegeneinander verdreht, während die obere Handhabe *o* die gemeinsame Drehung beider Magnete bewerkstelligt. Zu diesem Zwecke sind die Magnete in der aus Figur 95 ersichtlichen Weise montiert. Die Hülse *b* des oberen Magneten sitzt lose auf der Hülse *a* des unteren Magneten und läßt sich daher mittelst des Hebels *u* drehen, ohne daß der untere Magnet aus seiner Stellung gebracht wird. Außer den Magneten *M* sind noch außerhalb des äußeren Eisenmantels *e* Richtmagnete vorhanden, welche eine kleine Nachstellung des beweglichen Systemes und die Einstellung desselben auf einen bestimmten Punkt der Skala ermöglichen.



Figur 95.

Da das Gehänge des beweglichen Systemes innerhalb des Gehäuses nur einen geringen Spielraum besitzt, muß das Galvanometer sorgfältig ausgerichtet werden, damit das Gehänge frei schwingen kann. Zur Erleichterung dieser Einstellung hat E. Hagen unterhalb des Systemes einen kleinen Spiegel angebracht, in dem man den Zwischenraum zwischen der Stange und der Höhlung, in welcher sie sich bewegt, sehen kann.

Bei den neueren Instrumenten sind noch einige zweckmäßige Verbesserungen angebracht worden; z. B. sind der leichteren Justierung wegen die Handhaben für die Richtmagnete *M* und für die Dämpferscheiben durch die Wandung des äußersten Eisenmantels hindurchgeführt worden.

Dem Galvanometer waren ursprünglich zwei Systeme beigefügt, von denen aber das leichtere der mechanischen Erschütterungen wegen nur in den seltensten Fällen zu brauchen ist. Für das leichtere System wird etwa die 10fache Empfindlichkeit derjenigen des schwereren Systemes angegeben. Bei dem letzteren beträgt die „normale Stromempfindlichkeit“ etwa:

$$E_0 = 60 \text{ bis } 80.$$

5. Galvanometer nach Weiss und Broca. Auch nach den Angaben von Weiss und von Broca (vgl. p. 154) werden neuerdings Spiegelgalvanometer in den Handel gebracht (z. B. von Hartmann & Braun und der Cambridge Scientific Instrument Co.) Die Empfindlichkeit ist etwa diejenige der Thomsonschen Galvanometer.

6. Weicheiseninstrumente, Vibrationsgalvanometer. Diese Galvanometer, sowie ein Teil der Oszillographen gehören zwar auch zu der Gattung der Nadelgalvanometer, werden aber fast ausschließlich zur Messung und Untersuchung von Wechselströmen benutzt und sind deshalb in diesem Abschnitte (Art. XIIIb, Bd. IV) behandelt.

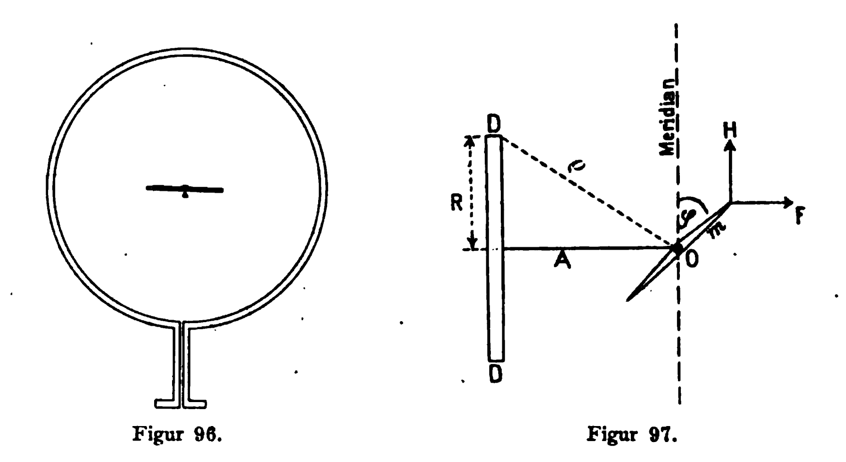
Eine Sonderstellung unter den Nadelinstrumenten nimmt die

Tangentenbussole ein, welche früher hauptsächlich zur direkten absoluten Messung von Strömen und zur Eichung anderer Galvanometer in absolutem Maße benutzt wurde. Zum letzteren Zwecke verwendet man jetzt meist andere Me-

thoden (Normalelement und Normalwiderstand in Verbindung mit Kompensationsapparat, siehe unter „Meßmethoden").

Für die absolute Strommessung (vgl. Art. Vc) wird das Instrument mit Spiegel versehen und meist als Nullinstrument verwendet.

Seinen Namen hat dies Instrument daher, daß die Tangente des Ausschlagswinkels ein Maß für die durch das Galvanometer fließende Stromstärke darstellt. Die Stromstärke kann aus den Dimensionen des Stromkreises und der Horizontalkomponente des Erdmagnetismus berechnet werden. Es empfiehlt sich indessen nicht, die Tangentenbussole als Zeigerinstrument zu benutzen, da wir heute in den „Präzisionsinstrumenten" (siehe „Zeigerinstrumente nach dem Drehspulprinzip") bequemere und genauere Apparate für diesen Zweck besitzen. Nur zur Messung absoluter Stromstärken, also zur Neubestimmung der elektrischen Einheiten (vgl. Art. Vc) findet dieses Galvanometer noch ab und zu Anwendung.



Figur 96. Figur 97.

Die Tangentenbussole besteht aus einer oder mehreren, meist kreisrunden Windungen eines Kupferdrahtes oder -bandes, die auf eine im Mittelpunkt des Kreises angebrachte kleine Magnetnadel wirken. Die Nadel und die Drahtwindung muß sich genau im magnetischen Meridian befinden. Für genauere Messungen muß die Nadel natürlich aufgehängt und mit Spiegelablesung versehen sein.

In Figur 97 sei DD die Projektion des Kreisringes von dem Durchmesser R auf die Zeichenfläche, O der Mittelpunkt der unendlich klein angenommenen Nadel, welche sich in der Entfernung A vom Kreismittelpunkt auf der Achse des Kreises befinde. Dann ist die in Richtung dieser Achse im Punkte O herrschende Feldstärke F, wenn der Kreis vom Strom 1 CGS. (= 10 Amp.) durchflossen wird:

$$F = \frac{2\pi R}{\varrho^2} \cdot \frac{R}{\varrho} = \frac{2\pi R^2}{(R^2 + A^2)^{3/2}} \quad . \tag{71}$$

Wenn die Magnetnadel, welche das Moment m haben möge, durch den Strom um einen gewissen Winkel φ aus dem Meridian abgelenkt ist, so hebt sich die Kraft F und die darauf senkrecht stehende Erdkomponente H in ihrer Wirkung auf die Nadel auf und es gilt die Beziehung:

$$m H \sin \varphi = m F \cos \varphi$$

oder;

$$F = H \operatorname{tg} \varphi \quad .$$

Wird der Stromkreis von dem Strom i Ampere durchflossen, so ist demnach:

$$i = \frac{5(R^2 + A^2)^{3/2}}{\pi R^2} H \operatorname{tg} \varphi \quad .$$

Befindet sich die Magnetnadel, wie es häufig der Fall ist, im Mittelpunkte des Kreises, so ist $A = 0$ und:

$$i = \frac{5}{\pi} R H \operatorname{tg} \varphi \quad . \qquad (72)$$

Ein Instrument der letzteren Art in der Ausführung von Hartmann & Braun nach Angaben von F. KOHLRAUSCH zeigt Figur 98.



Figur 98.

Im allgemeinen muß man noch für die Länge der Magnetnadel eine Korrektion anbringen. (Vgl. näheres hierüber im Lehrbuch von F. KOHLRAUSCH.) Diese Korrektion wird verringert bei der Anordnung, welche HELMHOLTZ und GAUGAIN dem Instrument gegeben haben und bei der $A = {}^1/_2 R$ gemacht wird. Man erhält dann statt des Faktors 5 in obiger Gleichung den Faktor $\frac{25\sqrt{5}}{8}$.

Für einen Ausschlag von $\varphi = 45^0$ wird die Messung am genauesten, weil in dieser Lage der Nadel die Ablesungsfehler den kleinsten Einfluß haben.

Die Stromzuleitungen zu dem Drahtkreis müssen dicht nebeneinander so geführt werden, daß sie möglichst geringe Wirkung auf die Nadel ausüben, d. h. sie müssen in der Richtung der Normale vom Kreis fortgeführt werden (Figur 96); auch darf die Unterbrechungsstelle der Kreiswindung nur klein sein.

Statt einer kreisförmigen Windung kann auch nach dem Vorgange von HELMHOLTZ ein Rechteck benutzt werden, das sich besser ausmessen läßt. (Vgl. HELMHOLTZsche Stromwage.)

Wegen der Bestimmung des Erdfeldes siehe den Abschnitt über magnetische Messungen (Art. XIIc, Bd. IV).

Die Tangentenbussole wird mitunter auch als

Sinusbussole gebaut und kann in diesem Falle gleichfalls zur direkten Strommessung in absolutem Maße benutzt werden, allerdings nur mit derjenigen Genauigkeit, mit welcher die Einstellung der Magnetnadel abgelesen werden kann.

Bei der Sinusbussole ist der Stromkreis um eine vertikale Achse drehbar und wird so weit gedreht, bis die durch den Strom abgelenkte Magnetnadel wieder in der Ebene der Windungen einsteht. Der Drehungswinkel ist an einer Kreisteilung ablesbar.

In diesem Falle ist dann (in absolutem Maße):

$$i = \frac{H}{F} \sin \varphi \quad , \qquad (73)$$

da die Richtung von F senkrecht auf der Nadel steht und die letztere den Winkel φ mit dem magnetischen Meridian einschließt. Für die Länge der Nadel ist bei der Sinusbussole keine Korrektion erforderlich, da die Lage derselben zu der Spule stets die gleiche ist.

Meist hat die Windung eine gestreckte Form, um eine stärkere Wirkung auf die Nadel zu erhalten; dann muß das Instrument empirisch geeicht werden. Die Firma Keiser & Schmidt (Berlin) liefert Sinusbussolen, die auch als Differentialinstrument gebraucht werden können; bei diesen ist die Nadel auf einer Spitze beweglich. Auch die Sinusbussole findet heute kaum mehr Anwendung.

Ein etwas anderes Prinzip zeigt das ebenfalls ein Zeigerinstrument darstellende

Torsionsgalvanometer der Firma Siemens & Halske (Fröhlich), das vor dem Auftauchen der „Westonzeiger“ vielfach in Gebrauch war und das in gewisser Beziehung als ein Vorläufer derselben gelten kann, da es wie diese ein „direkt anzeigendes Instrument“ darstellt. Die zu messende Größe wird bis auf eine Zehnerpotenz, abgesehen von Korrektionen, direkt an einer Skala abgelesen. Auch bei diesem Instrument wird wie bei der Sinusbussole nicht der Ausschlag der Nadel gemessen, sondern der Magnet (Glockenmagnet) wird, wie bei dem Torsionsdynamometer der Firma, durch eine Torsionsfeder auf Null zurückgebracht und der Winkel abgelesen, um den die Feder gedreht werden mußte.

Der Magnet muß in den Meridian eingestellt werden und steht auch bei der Ablesung im Meridian; da er stets in diese Lage zurückgeführt wird, ist das Instrument von dem Erdfeld unabhängig. Das auf den Magnet vom Strom ausgeübte Drehmoment ist proportional dem magnetischen Moment und der Stromstärke, während das Drehmoment der Torsionskraft dem Drehungswinkel proportional ist, der am Torsionskopf des Instrumentes abgelesen wird. Die zu messende Stromstärke ist daher proportional dem Torsionswinkel φ:

$$i = C\varphi \quad . \tag{74}$$

Die Instrumente werden so gebaut, daß die Konstante C nahe einer Zehnerpotenz entspricht; die Konstante muß durch Eichung bestimmt werden. (Siehe Strommessung.)

Dem Torsionsgalvanometer haften mancherlei Mängel an, auf die hier aufmerksam gemacht werden soll, da das Instrument noch teilweise im Gebrauch ist. Auch ersieht man daraus den erheblichen Fortschritt, der durch Einführung der modernen „Westonzeiger“ nach dem Drehspultypus erreicht worden ist.

Zunächst ist das Nachdrehen des Torsionskopfes, besonders bei etwas schwankendem Strom sehr lästig, zumal der Zeiger, welcher auf einer Nullmarke spielt, leicht hängen bleibt und durch Klopfen frei gemacht werden muß. Auch ist die Dämpfung nur gering, so daß bei nicht sehr konstantem Strom die Nadel fortwährend pendelt. Man vergegenwärtige sich demgegenüber die rasche und sichere Einstellung und die bequeme Ablesung ohne weiteres Zutun bei den modernen Instrumenten.

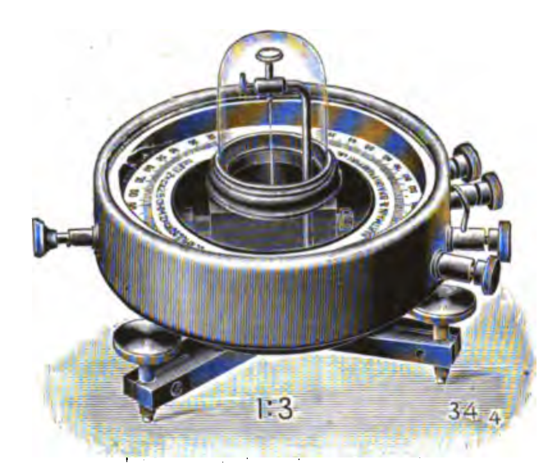
Auch die genaue Einstellung in den Meridian und die Einjustierung mit Stellschrauben, um den Magnet frei zu machen, ist eine lästige Zugabe. Am unbequemsten ist aber die meist notwendig werdende Korrektion wegen der Temperatur, wenn das Instrument als Strommesser im Nebenschluß zu einem anderen Widerstand oder als Spannungsmesser gebraucht wird. Da die Spule des Galvanometers aus Kupfer besteht, so ändert sich der Widerstand derselben um ca. 4 Promille pro Grad. Daher muß die Temperatur der Spule gemessen und in Rechnung gesetzt werden, wenn das Instrument nicht zur direkten Strommessung benutzt wird, in welchem Falle natürlich die Temperatur keine Rolle spielt.

Die Instrumente werden mit Spulenwiderständen von:

1 Ohm; ... 1^0 Ausschlag = 0,001 Ampere
und 100 „ ; ... 1^0 „ = 0,0001 „

geliefert, in ähnlicher Weise wie die Westonzeiger und haben ein Meßbereich von 180 Skalenteilen, die 360 Winkelgraden entsprechen. Mit Hilfe beigegebener Nebenschlüsse und Vorschaltwiderständen können sie, wie die Zeigerinstrumente nach dem Drehspulsystem, auch für andere Meßbereiche Verwendung finden.

Zeigergalvanometer. Nadelgalvanometer mit Zeigerablesung finden nur noch selten Anwendung, meist als „Galvanoskope" (Stromrichtungszeiger u. dgl.), da in der Regel heute Zeigerinstrumente nach dem Drehspulprinzip benutzt werden. Figur 99 zeigt ein Zeigerinstrument von Hartmann & Braun, das einen Glockenmagnet besitzt und mit starker Luftdämpfung versehen ist; das Instrument kann auch als Differentialgalvanometer gebraucht werden.



Figur 99.

2. Drehspulgalvanometer.

Das Urbild der Drehspulinstrumente, die auch als d'Arsonval-, Deprez- oder auch als Deprez-d'Arsonvalgalvanometer bezeichnet werden, ist der Siphon-Rekorder (Heberschreiber) von THOMSON (Lord KELVIN), der für die überseeische Telegraphie verwendet wird. Die Drehspulgalvanometer sind nach dem Prinzip der Dynamomaschine gebaut und bestehen demgemäß aus einer Drahtspule, welche zwischen den Polen eines konstanten Magnets (oder auch Elektromagnets) schwingend, angebracht sind (vgl. Figur 101 und 102, p. 75). Der Ablenkung, welche die Spule durch den Strom erfährt, wirkt die Torsion eines Drahtes oder einer Spirale entgegen; dieser Ausschlag der Spule ist ein Maß für die Stromstärke, welche durch sie hindurchfließt.

Die Instrumente zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß sie von äußeren magnetischen Feldern in hohem Maße unabhängig sind, da sie ein sehr starkes künstliches Feld besitzen. Die Dämpfung des schwingenden Systemes hängt infolge der Ströme, welche in demselben bei seiner Bewegung induziert werden, im wesentlichen von dem Widerstande des Schließungskreises ab.

Beim Drehspulengalvanometer ist die dynamische Galvanometerkonstante q siehe p. 150) proportional der Windungsfläche F der Spule und dem als homogen angenommenen Magnetfeld H der festen Magnete, also:

$$q = HF \quad . \tag{75}$$

Da das Drehspulgalvanometer am günstigsten im aperiodischen Grenzfall zu benutzen ist (siehe p. 170), so gilt für dasselbe die Beziehung $p = 2\sqrt{KD}$. Andererseits ist zu setzen (54, p. 151).

$$p = p_0 + \frac{q^2}{R} \quad , \tag{76}$$

wenn R den Widerstand des Gesamtschließungskreises im Grenzzustand und p_0 die Dämpfungskonstante im offenen Stromkreis bedeutet.[1])

Setzt man zur Abkürzung:

$$\alpha = \sqrt{1 - \frac{p_0 \pi}{2 \tau D}} \tag{77}$$

und beachtet, daß die (halbe) Schwingungsdauer τ des ungedämpften Systems

$$\tau = \pi \sqrt{\frac{K}{D}} \tag{78}$$

ist (p. 137), so erhält man für den Reduktionsfaktor C, wenn K aus den Gleichungen eliminiert wird:

$$C = \frac{D}{q} = \sqrt{\frac{\pi D}{2 \tau R}} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad , \tag{79}$$

oder wenn D eliminiert wird:

$$C = \sqrt{\frac{\pi^3}{\tau^3} \cdot \frac{K}{2R}} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad \text{und} \quad \alpha = \sqrt{1 - \frac{p_0 \tau}{2 \pi K}} \quad , \tag{80}$$

Nach der ersteren Formel, welche meist in Betracht kommt, d. h. also bei ungeänderter Direktionskraft, nimmt somit die Empfindlichkeit des Drehspulengalvanometers wie bei dem Nadelgalvanometer, zu mit der Wurzel aus dem Widerstand; dagegen wächst sie nur mit der Wurzel aus der Schwingungsdauer, während sie beim Nadelgalvanometer proportional mit dem Quadrat der Schwingungsdauer zunimmt (vgl. Gleichung 62 und 70). Rechnet man die Schwingungsdauer für die verschiedenen Galvanometer auf gleichen Widerstand und gleiche Schwingungsdauer um, so hängt die Empfindlichkeit nur noch von der Direktionskraft ab; sie ist dann umgekehrt proportional mit der Wurzel von D. Die Direktionskraft wird hier nur durch die Aufhängung der Spule und die unteren Spiralen gebildet, welche gleichzeitig die Zuführung des Stromes besorgen (siehe Figur 101 und 102, p. 175).

Der Gesamtwiderstand R des Galvanometerstromkreises ist gleich dem Klemmenwiderstand des Galvanometers, vermehrt um den Widerstand der Versuchsanordnung (den äußeren Widerstand). Zweckmäßig wird daher ein solches Galvanometer gewählt, welches mit dem gegebenen äußeren Widerstand gerade aperiodisch wird.

Dieser Widerstand ist der kleinste, mit dem man die Galvanometer in den meisten Fällen noch verwenden kann, weil bei noch kleinerem Widerstand das Galvanometer „kriecht" und deshalb unbrauchbar wird. Bei größerem Widerstande als dem aperiodischen Grenzzustand entspricht, wird dagegen die Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers geringer, woraus sich ergibt, daß der aperiodische Grenzzustand für dies Galvanometer am günstigsten ist. Gleichzeitig ist, wie früher schon erwähnt, die Einstellungszeit im aperiodischen Grenzfall am kürzesten. Es kommen also mehrere Gründe zusammen, die es empfehlenswert machen, stets nach Möglichkeit bei den Drehspulgalvanometern den aperiodischen

---

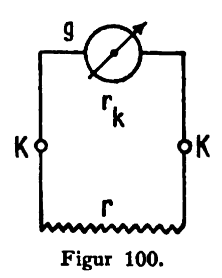
[1]) Näheres über das Drehspulgalvanometer siehe T. Mather, Phil. Mag. **29.** 434. 1890; W. Jaeger, Ztschr. f. Instrk. **23.** 261 u. 353. 1903; **28.** 206. 1908; Ann. d. Phys. (4) **21.** 64. 1906; W. P. White, Phys. Rev. **19.** 305. 1904; M. Reinganum, Phys. Ztschr. **10.** 91. 1909; E. Dibbern, Ztschr. f. Instrk. **31.** 105. 1911; H. Zahn, Ztschr. f. Instrk. **31.** 145. 1911; H. Diesselhorst, Ztschr. f. Instrk. **31.** 247 u. 276. 1911.

Grenzzustand zu wählen. Auch für ballistische Zwecke ist, wie DIESSELHORST gezeigt hat (l. c. p. 140), dieser Zustand am günstigsten, insofern die schnellste Rückkehrzeit des schwingenden Systemes und die Empfindlichkeit des Instruments in Betracht kommt. Die Empfindlichkeitsbetrachtungen sind für den statischen und den ballistischen Gebrauch des Galvanometers die gleichen.

Der Klemmenwiderstand r_k des Galvanometers (an den Klemmen K des Galvanometers gemessener Widerstand) muß daher kleiner sein, als der Gesamtswiderstand R des Schließungskreises im Grenzzustand („Grenzwiderstand"), da er sich mit dem Widerstande r des äußeren Schließungskreises zu R ergänzen muß (Figur 100):

$$R = r + r_k \quad . \tag{81}$$

Daraus ergibt sich, daß ein kurz geschlossenes Drehspulgalvanometer im allgemeinen stark überaperiodisch gedämpft sein muß. Meist ist diese Dämpfung so stark, daß bei Kurzschluß das schwingende System vollkommen feststeht; diesen Umstand kann man zur Beruhigung der Schwingungen des Galvanometers benutzen, wenn es aus irgendeinem Grunde nicht im Grenzzustande benutzt wird. Diese früher häufig als Übelstand empfundene Eigenschaft des Instrumentes der starken Dämpfung durch den zu messenden Strom ist somit als ein Vorzug desselben anzusehen.



Figur 100.

Am günstigsten wird die Empfindlichkeit, wenn der Klemmenwiderstand möglichst gegen den Gesamtwiderstand verschwindet, im Grenzfalle also Null ist ($r_k = 0$). Im letzteren Falle ist R auch gleich dem äußeren Widerstande r. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, verliert man etwas an Empfindlichkeit, wie aus der folgenden Überlegung hervorgeht. Führt man in der Gleichung (79) für R seinen Wert aus Gleichung (81) ein und bezeichnet zur Abkürzung

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{r_k}{r}}} \quad , \tag{82}$$

so ergibt sich:

$$C = \sqrt{\frac{\pi D}{2 R \tau}} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{1}{\beta} \quad . \tag{83}$$

Man erhält also die größte Stromempfindlichkeit, wenn α und β, die im allgemeinen kleiner als 1 sind, den Wert 1 annehmen, was für $p_0 = r_k = 0$ der Fall ist. Dem Reduktionsfaktor

$$C = \sqrt{\frac{\pi D}{2 \tau R}} \tag{84}$$

entspricht also die maximal erreichbare Empfindlichkeit für einen bestimmten Wert der Direktionskraft. Diese Größe stellt aber nur einen in Wirklichkeit niemals ganz erreichten Grenzwert dar. Im allgemeinen ist die Empfindlichkeit um den Faktor $\alpha \cdot \beta$ kleiner, als dieser ideale Maximalwert. Im übrigen hängt die Empfindlichkeit nur von der Schwingungsdauer und dem Widerstande des Schließungskreises ab. Diese Größen kann man im allgemeinen als gegeben annehmen.

Aus den obigen Ausführungen ergibt sich zunächst für die Konstruktion des Drehspulgalvanometers, daß man die Direktionskraft so klein machen muß, als es aus technischen Gründen und in Rücksicht auf die geforderte Schwingungs-

dauer sowie die Trägheit des schwingenden Systemes möglich ist. Andererseits sollen die Faktoren α und β nicht zu sehr von 1 verschieden sein. Im allgemeinen verringern indessen diese Faktoren bei gut konstruierten Galvanometern, besonders bei solchen für größeren Grenzwiderstand, die Empfindlichkeit nur um einige Prozent.

Für α kann man durch Einführung des logarithmischen Dekrementes Λ_0 im offenen Stromkreis und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß $p_0/2K = \Lambda_0/T_0$ (Gleichung 42 p. 148) ist sowie unter Beachtung der Beziehungen 77 schreiben:

$$\alpha = \sqrt{1 - \sqrt{\frac{\Lambda_0^2}{\pi^2 + \Lambda_0^2}}} \quad . \tag{85}$$

Gewöhnlich sind die Galvanometer im offenen Zustand absichtlich etwas gedämpft, indem die Spule kurz geschlossene Windungen trägt. Diese Dämpfung kann man beseitigen, doch ist der dadurch erreichte Empfindlichkeitsgewinn meist nicht von Belang.

Aus der folgenden Zusammenstellung für die Faktoren α und β in Abhängigkeit von Λ_0 bzw. k_0 und von r_k/r (Klemmenwiderstand durch äußeren Widerstand) ist ersichtlich, inwieweit durch die Dämpfung im offenen Stromkreis und den Klemmenwiderstand des Galvanometers die Empfindlichkeit verringert wird:

Tabelle für α. Tabelle für β.

α	Λ_0	k_0	β	r_k/r
1,0	0	0	1,0	0
0,9	0,61	1,8	0,9	0,235
0,8	0,21	3,3	0,8	0,562
0,7	1,86	6,4	0,7	1,04
0,6	2,62	13,7	0,6	1,78
0,5	3,55	35,2	0,5	3,00
0	∞	∞		

Wie man aus der Tabelle sieht, kann die Dämpfung im offenen Zustand des Galvanometers schon recht erheblich sein, ohne daß man allzuviel an Empfindlichkeit verliert; denn erst bei einem Dämpfungsverhältnis von 35 wird die Empfindlichkeit halbiert ($\alpha = 0,5$), für $k_0 = 3,3$ beträgt sie z. B. noch 0,8 der maximalen. Diese Dämpfung ist aber ausreichend und die durch sie hervorgerufene kleine Verringerung der Empfindlichkeit wird man gern in Kauf nehmen, da andererseits das Arbeiten mit dem Galvanometer bequemer ist, wenn es auch im offenen Zustand eine nicht zu geringe Dämpfung besitzt. Auch der Klemmenwiderstand ist erst bei größeren Werten von r_k/r schädlich für die Empfindlichkeit. Die Tabelle für β zeigt, daß z. B. für $r_k = r$, d. h. wenn der Klemmenwiderstand des Galvanometers gleich dem Widerstand des äußeren Schließungskreises ist, der Faktor β nur 0,7 beträgt, und daß die Empfindlichkeit erst auf die Hälfte herabgesetzt ist, wenn $r_k = 3r$ ist ($\beta = 0,5$).

Nur bei Galvanometern mit kleinerem äußeren Widerstand, welche allerdings für viele Fälle vorteilhaft sind, macht es unter Umständen Schwierigkeiten, den Klemmenwiderstand genügend zu verringern, da in diesem Falle die Spule und die Zuleitungen zu derselben relativ großen Widerstand besitzen. Aus diesen beiden Widerständen setzt sich aber der Klemmenwiderstand r_k des Galvanometers zusammen.

Der Widerstand der Zuleitungen nimmt nun in dem Maße zu, als die Direktionskraft durch Querschnittsverringerung oder Verlängerung der Zuleitungen verkleinert wird und hängt außerdem von der Leitfähigkeit des Materiales ab.

Der Spulenwiderstand andererseits wird bedingt durch die Leitfähigkeit des Materiales, den Querschnitt des zur Spule benutzten Drahtes und durch die Windungsfläche F, bzw. die Windungszahl. Diese Fläche kann aber, ohne daß dadurch die Empfindlichkeit geändert wird, um so kleiner sein, je größer die Feldstärke H gemacht wird, da die Empfindlichkeit nur von dem Produkt $q = HF$ abhängt [Gleichung (75 und 79)]. Durch eine Vergrößerung der Feldstärke würde man also den Spulenwiderstand (und dadurch auch den Klemmenwiderstand) herabdrücken und die Empfindlichkeit etwas erhöhen können; aber der dadurch bedingte Gewinn kommt meist kaum in Betracht.

Von Vorteil würde eine sehr große Feldstärke (wie man sie etwa durch Elektromagnete erhalten kann) nur dann sein, wenn es darauf ankäme, eine möglichst kleine Schwingungsdauer zu erzielen, da ja auch das Trägheitsmoment von der Windungsfläche mit abhängt. Selbstverständlich würde man dann der Spule eine langgestreckte Form geben, um bei gegebener Windungsfläche ein möglichst kleines Trägheitsmoment zu erzielen, wie es von AYRTON und MATHER prinzipiell für Drehspulengalvanometer vorgeschlagen wurde (vgl. Figur 102, p. 175). Doch ist zu bedenken, daß bei einer Verkleinerung der Schwingungsdauer auch stets die Empfindlichkeit verringert wird [Gleichung (79)].

Berechnung der Konstanten eines Drehspulgalvanometers. Die Konstanten q, D, K und p_0 lassen sich aus R, τ und C (Gesamtwiderstand des Schließungskreises, Schwingungsdauer der Spule und Reduktionsfaktor) berechnen. Zur Abkürzung sei gesetzt:

$$Z = \frac{2 R C \tau}{\pi}, \tag{86}$$

dann ergibt sich aus den früher angeführten Gleichungen (42, 77, 78, 79):

$$\begin{aligned} q &= Z & K &= \frac{\tau^2}{\pi^2} D = \frac{\tau^2}{\pi^2} C Z \\ D &= C q = C Z & p_0 &= 2 K \frac{\Lambda_0}{T_0} = 2 \frac{\tau^2}{\pi^2} C Z \frac{\Lambda_0}{T_0} \,. \end{aligned} \tag{87}$$

Diese Gleichungen, in denen noch Λ_0 und T_0 das logarithmische Dekrement und die Schwingungsdauer im offenen Stromkreis bedeuten, gelten für $\alpha = 1$; wenn α von 1 verschieden ist, sind alle Größen noch mit α^2 zu multipliziren. Die Beziehung zwischen τ und T_0 folgt aus Gleichung (49 p. 145). Die angegebenen Gleichungen können dazu dienen, für ein vorhandenes Galvanometer die betreffenden Konstanten zu berechnen oder bei gegebenem R, τ und C die zur Konstruktion nötigen Werte abzuleiten. Doch ist für D eine untere Grenze vorhanden, unter die man bisher nicht gehen konnte. Der kleinste zurzeit erreichte Wert von D liegt etwa bei 0,5 $\text{gcm}^2\, t^{-2}$. Für die Konstruktion hat man also die Größen D, τ und R als gegeben anzusehen und muß aus diesen die anderen Größen berechnen. Für $\tau = 5$ Sekunden, $R = 1$ Ohm ($= 10^9$ CGS) ergibt sich demnach aus Gleichung (84) der Grenzwert $C = 1{,}25 \times 10^{-5}$; d. h. $1{,}25 \times 10^{-4}$ Amp. (1 Amp. $= 10^{-1}$ CGS) entsprechen dem Winkelausschlag 1 des Systems. Bei Spiegelablesung und einem Abstand der Skala von 1000 Skalenteilen ergibt dies also für 1 Mikroampere (10^{-6} Amp.) einen Ausschlag von 16 Skalenteilen ($= 2 \times 0{,}008$). Diese Größe stellt die unter den angegebenen Verhältnissen maximal erreichbare „normale Stromempfindlichkeit" des Drehspulgalvanometers dar. Nur durch Verringerung der Direktionskraft D ist es möglich, noch größere Empfindlichkeit zu erreichen. Mittels der im folgenden angegebenen Formeln kann man aus einem vorhandenen Galvanometer die für andere Bedingungen entstehenden Beziehungen ableiten.

Umrechnung der Galvanometertypen. Wird bei konstant gehaltener Direktionskraft (D) die Schwingungsdauer und der Gesamtwiderstand R in der Weise geändert, daß die neuen Werte $\tau' = n\tau$, $R' = mR$ sind, so erhält man die entsprechenden Größen C', K', q' und p_0' aus den als bekannt angenommenen Werten C, K, q und p_0 durch die Gleichungen

$$C' = \sqrt{\frac{n}{m}}\,C\,, \qquad K' = nK\,, \qquad q' = q\sqrt{nm}\,, \qquad p_0' = np_0\,. \tag{88}$$

Diese Gleichungen sind von Wert, wenn es sich darum handelt, ein gegebenes Drehspulengalvanometer auf andere Schwingungsdauer und anderen Grenzwiderstand umzukonstruieren. Über die Beziehungen, welche zwischen K, q usw. bestehen, sagen die Gleichungen nichts aus; diese Größen müssen durch die Konstruktion auf irgendeine Weise erfüllt werden, wozu sich in manchen Fällen verschiedene Möglichkeiten bieten.

Wenn beispielsweise ein vorhandenes Drehspulgalvanometer mit relativ kurzer Schwingungsdauer, das für Widerstandsmessungen usw. gebraucht werden kann, mit derselben Aufhängung in ein ballistisches Galvanometer von erheblich größerer Schwingungsdauer unter Beibehaltung desselben Grenzwiderstandes verwandelt werden soll, so hätte man nach (1), da $\tau' = n\tau$ werden soll und $m = 1$ ist, $K' = nK$ und $q' = \sqrt{n}\,q$ zu machen, was z. B. durch Anhängung von Gewichten an das schwingende System und gleichzeitige Verstärkung des magnetischen Feldes bzw. des Produktes HF um den Faktor $\sqrt{n}$ bewirkt werden könnte. Weitere Angaben über die Konstruktionsdaten des Drehspulgalvanometers siehe z. B. bei Diesselhorst l. c. p. 170.

Aus dem Reduktionsfaktor C ergibt sich die Stromempfindlichkeit E (Winkelausschlag des Systems für 1 Mikroampere) durch die Beziehung:

$$E = \frac{18 \times 10^{-6}}{\pi} \cdot \frac{1}{C} \quad \text{oder nahe} \quad = 6 \times 10^{-6} \cdot \frac{1}{C}\ \text{Grad.} \tag{89}$$

Für ein Instrument von 1 Ohm Grenzwiderstand und $\tau = 5$ Sekunden ergibt sich aus der Angabe für C aus p. 178 ein Winkelausschlag von $E =$ ca. $^1/_2$ Grad für ein Mikroampere.

Bei einem mit Spiegelablesung versehenen Instrument ist der abgelesene Ausschlag doppelt so groß, also bei einem Abstand der Skala von 1000 Skalenteilen

$$E = 2 \times 10^{-4}/C\ \text{Skalenteilen.}$$

Die „normale Stromempfindlichkeit" E_0 ist demnach, wie bereits p. 173 angegeben, für $R = 1$ Ohm $E_0 = 16$ Skalenteilen/Mikroampere (= ca. 1^0). Aus E_0 berechnet sich nach Gleichung (84) p. 171 die Stromempfindlichkeit für andere Werte von R und τ nach der Formel:

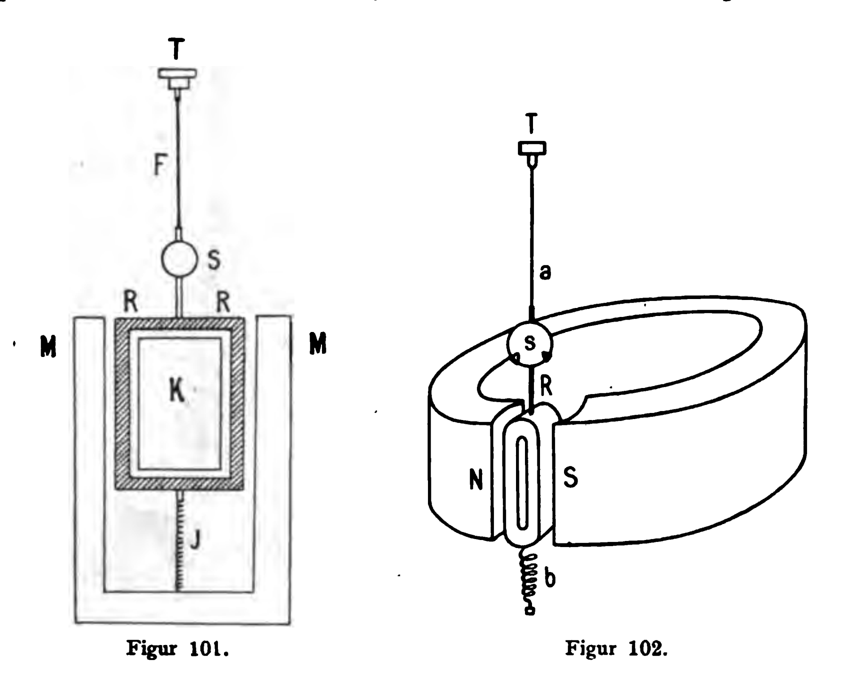
$$E = E_0 \sqrt{\frac{R\tau}{5}}\ . \tag{90}$$

Die tatsächlich mit den Instrumenten erreichten Empfindlichkeiten bleiben meist wegen der Faktoren α und β [Gleichung (77, 82, 83, 84)] etwas unterhalb der oben angeführten Werte.

Verschiedene Formen von Drehspulgalvanometern. Im wesentlichen sind zwei Typen von Spiegelgalvanometern zu unterscheiden, nämlich solche mit einem Eisenkern innerhalb der Spule (Figur 101), wie sie von Siemens & Halske und anderen Firmen geliefert werden, und solche ohne Kern nach Ayrton und Mather (Figur 102), die hauptsächlich in England gebräuchlich sind.

Die meist aus mehreren Lamellen zusammengesetzten permanenten Magnete sind sehr kräftig, um genügende Empfindlichkeit ohne zu große Windungszahl der Spule zu erreichen (großes $q = HF$), weil anderenfalls der Klemmenwiderstand unerwünscht groß wird. Die Magnete können horizontal oder vertikal angeordnet sein, so daß das äußere Aussehen der Instrumente sehr verschieden ist.

Nach dem Vorgang von Deprez macht man den Eisenkern zweckmäßig zylinderisch und gibt den Polschuhen der Magnete eine derartige Form, daß ein ringförmiger Luftraum entsteht (Figur 101). In diesem Falle verlaufen die Kraftlinien radial und die Feldstärke ist in allen Punkten mit Ausnahme der Ecken gleich groß, wodurch Ausschläge erzielt werden, die der Stromstärke proportional sind. Dies gilt vor allem für die später beschriebenen Präzisionsinstrumente (Westonzeiger) mit proportionaler Skala. Für reine Nullinstrumente, bei denen Proportionalität nicht erforderlich ist, kann die erwähnte Forderung fortfallen.



Figur 101. Figur 102.

Figur 101 und 103 zeigt die bekannten Instrumente der Firma Siemens & Halske. In der schematischen Figur 101 bedeutet MM' die permanenten Magnete, K den feststehenden Eisenkern, um welche die Spule RR drehbar ist; mit dieser fest verbunden ist der Spiegel S. Die Zuführung des zu messenden Stroms zu der Spule geschieht durch eine feine Spirale J; die andere Zuleitung wird durch den Aufhängungsfaden F gebildet. Der am oberen Ende des Instrumentes angebrachte Torsionskopf T dient zur Einstellung des Spiegels. Durch Hochschieben eines in Figur 103 sichtbaren kleinen Stiftes kann die Spule beim Transport arretiert werden. Die Justierung des Instrumentes geschieht mittelst der Fußschsauben durch eine mit der Bodenplatte desselben fest verbundenen Dosenlibelle.

Die englischen Instrumente nach Ayrton und Mather (Figur 102) haben einen horizontal liegenden Magnetring NS, der an der Stelle, wo er die Spule R umschließt, unterbrochen ist. Die Spule ist lang und schmal, ein Eisenkern ist nicht vorhanden. Die Trägheit der Spulen kann infolgedessen geringer gemacht werden, als bei dem anderen Typus. In der Figur bezeichnet noch s den Spiegel, a die eine Stromzuleitung, an welcher die Spule aufgehängt ist und b die untere

Spirale, welche die zweite Stromzuführung bildet; ferner T den Torsionskopf zum Einstellen des Spiegels.

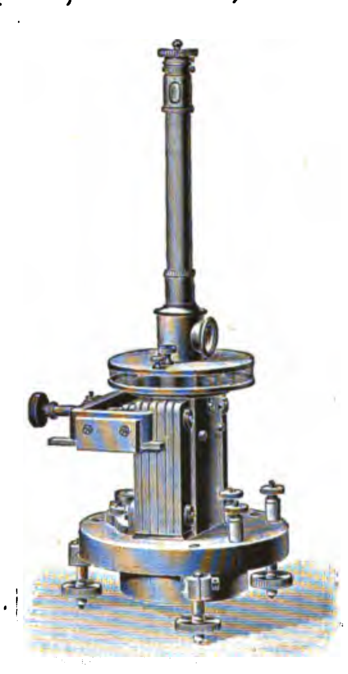
Die sonst noch käuflichen Galvanometer zeigen keine wesentlichen prinzipiellen Unterschiede gegen die hier beschriebenen Formen, wenn sie sich auch äußerlich zum Teil stark von ihnen unterscheiden. Die Instrumente werden meist, wenn nichts besonderes bemerkt wird, mit einem Hohlspiegel zum Zwecke der objektiven Ablesung geliefert. Ein Planspiegel ist aber im allgemeinen vorzuziehen (vgl. p. 182).

Zur Regulierung der Empfindlichkeit der Galvanometer werden dieselben mitunter mit einem magnetischen, verstellbaren Nebenschluß versehen, der die Feldstärke zu variieren gestattet (Figur 104). Doch werden dadurch, wie aus den früher angegebenen Gleichungen (88 p. 174) ersichtlich ist, auch die anderen





Figur 103.



Figur 104.

Konstanten des Instrumentes zum Teil geändert, so daß es empfehlenswerter ist, ein Instrument mit mehreren Einsätzen zu verwenden, welche verschiedenen Widerständen entsprechen. Einsätze für 10000 Ohm braucht man z. B. bei Isolationsmessungen und in Verbindung mit Kompensationsapparaten von großem Widerstande, während man für diejenigen von kleinem Widerstand zweckmäßig Galvanometer für 10—20 Ohm benutzt (vgl. Meßmethoden). Unter Umständen ist auch ein Instrument für ca. 200 Ohm erwünscht. Diese verschiedenen Typen werden von der Firma Siemens & Halske in Handel gebracht. Diejenigen für kleinen Widerstand sind kürzlich auf Vorschlag des Verfassers etwas empfindlicher eingerichtet worden[1]) und werden gleichfalls von der Firma geliefert. Diese Erhöhung der Empfindlichkeit wurde erreicht durch eine Aufhängung von kleinerer Direktionskraft und durch Widerstandsverringerung der unteren Zuleitungsspirale unter gleichzeitiger Veränderung der Größe q. Das Instrument besitzt im aperiodischen Zustande bei einem Gesamtwiderstand von ca. 25 Ohm (äußerer Widerstand

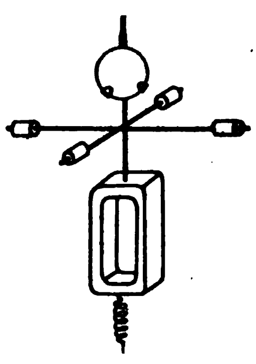
[1]) W. JAEGER, Ztschr. f. Instrk. **28**. 206. 1908.

ca. 15 Ohm, $\tau = 7{,}5$ Sekunden) eine Spannungsempfindlichkeit von etwa 3,5 Skalenteilen / Mikrovolt ($E_0 = 13{,}5$). Die anderen Typen besitzen durchschnittlich eine normale Stromempfindlichkeit von $E_0 = 10$ bis 12.

In den Katalogen der Firmen sind meist ausreichende Angaben über die Empfindlichkeit und die sonstigen in Betracht kommenden Größen vorhanden. Der den Instrumenten häufig beigegebene Ballastwiderstand ist entbehrlich und erhöht nur unnötig den Preis derselben.

Es sind noch verschiedene Vorschläge zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Drehspulgalvanometer gemacht worden (vgl. die p. 170 angegebene Literatur); bemerkenswert erscheint der Vorschlag von REINGANUM (l. c.), das Instrument dadurch zu „astasieren", daß noch außerhalb des stärksten Feldes ein Eisenstäbchen oder Magnetstäbchen an der Aufhängung derart befestigt wird, daß der Ausschlag durch die Wirkung der magnetischen Induktion vergrößert wird. Der Gewinn scheint indes nicht sehr groß zu sein (vgl. DIBBERN l. c.).

Neuerdings beschreibt DIESSELHORST (l. c.) ein sehr empfindliches Drehspulgalvanometer, welches die Firma Siemens & Halske für ihn hergestellt hat und bei dem die Direktionskraft auf ca. 0,2 herabgesetzt worden ist. Die auf 1 Ohm und 5 Sekunden (halbe Periode) umgerechnete „normale Stromempfindlichkeit" dieses Instrumentes ist etwa $E_0 = 25$.



Figur 105.

Nebenschluß zum Drehspulgalvanometer. Will man das Drehspulgalvanometer außer mit seiner normalen Empfindlichkeit auch zu Messungen mit geringerer Empfindlichkeit benutzen, so ist es zweckmäßig, das Galvanometer durch einen Widerstand zu schließen, der dem aperiodischen Grenzzustand entspricht und von diesem Widerstand abzuzweigen, so daß nur ein entsprechend kleinerer Strom durch das Galvanometer fließt.[1])

Ballistisches Drehspulgalvanometer. Das Drehspulgalvanometer wird auch für ballistische Zwecke mit größerer Schwingungsdauer hergestellt. Zu diesem Zweck sind bei dem Instrument von Siemens & Halske an besonderen Stangen, welche von dem schwingenden System ausgehen, verschiebbare Gewichte angebracht (Figur 105); ein ballistisches Instrument dieser Art mit magnetischem Nebenschluß zeigt Figur 104. Doch ist es vorteilhafter, das Instrument nach den früher angegebenen Formeln für den bestimmten Fall zu berechnen, da, wie erwähnt, gleichzeitig mit der Schwingungsdauer, bzw. der Trägheit des schwingenden Systemes auch die anderen Konstanten des Instrumentes geändert werden (Gleichungen 86 bis 88, p. 173/174).

Vergleich der Drehspul- und Nadelgalvanometer. Die Vergleichung der Empfindlichkeit der beiden Arten von Galvanometern (Drehspul- und Nadelgalvanometer) fällt verschieden aus, je nach der in Betracht gezogenen Schwingungsdauer, da beim Nadelgalvanometer die Empfindlichkeit mit dem Quadrat, beim Drehspulinstrument mit der Wurzel aus der Schwingungsdauer zunimmt (vgl. Gleichung 70 p. 161 und 83, 84 p. 171). Hat z. B. bei einer (halben) Schwingungsdauer von 5 Sekunden ein bestimmtes Nadelgalvanometer eine 10mal so große Stromempflindlichkeit, als ein damit verglichenes Drehspulgalvanometer, so sind die Empfindlichkeiten beider für eine Schwingungsdauer von etwa 1 Sekunde schon gleich groß. Deshalb ist es auch günstig, für Galvanometer mit kleiner Schwingungsdauer (falls sich diese durch Verkleinerung der Trägheit, nicht aber durch Vergrößerung der Direktionskraft erreichen läßt) Galvanometer nach dem Drehspulensystem zu wählen (z. B. für Oszillographen).

[1]) Vgl. z. B. W. E. AYRTON und T. MATHER, Electrician **32**. 627. 1894; B. SACK, Elektrot. Ztschr. **17**. 587. 1896.

Zweitens ist zu beachten, daß beim Nadelgalvanometer in der günstigsten Schaltung die Stromempfindlichkeit durch den doppelten Widerstand des Galvanometers, bzw. was dasselbe ist, des äußeren Schließungskreises zu dividieren ist, um die Spannungsempfindlichkeit in dieser Anordnung zu erhalten (p. 161), während beim Drehspulgalvanometer im günstigsten Falle (Klemmenwiderstand = 0) nur der Widerstand des äußeren Schließungskreises allein in Frage kommt (p. 171). Wenn daher ein Nadel- und ein Drehspulinstrument die gleiche Stromempfindlichkeit besitzen, und beide für den gleichen äußeren Widerstand die günstigste Schaltung haben, so ist die Spannungsempfindlichkeit für das Drehspulgalvanometer in dieser Anordnung doppelt so groß, als für das Nadelinstrument.

Stellt man die empfindlichsten, zurzeit im Handel erhältlichen Instrumente beider Gattungen (Kugelpanzergalvanometer und maximal empfindliches Drehspulgalvanometer (p. 165 und 174) gegenüber, so ist die „normale Stromempfindlichkeit" (für $R = 1$ Ohm berechnet) für das:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Nadelgalvanometer} \;\ldots & E_0 = 60\text{—}80 \\ \text{Drehspulgalvanometer} \;\ldots & E_0 = 16 \end{array}\right\} \quad (91)$$

Um die „normale Spannungsempfindlichkeit" zu erhalten, wäre unter den oben angegebenen, in den meisten Fällen geltenden Gesichtspunkten die Zahl für das Nadelinstrument noch zu halbieren. so daß bei $\tau = 5$ Sek. das Kugelpanzergalvanometer im Gebrauch etwa 2 bis 3 mal so empfindlich ist, als das Drehspulgalvanometer. Doch ermöglicht es bei dem letzteren die vorzügliche Ruhelage desselben, im allgemeinen mit stärkerer optischer Vergrößerung des Ausschlags zu arbeiten. Bei größeren Schwingungsdauern wird die Empfindlichkeit des Panzergalvanometers erheblich größer als diejenige des Drehspulgalvanometers; daher kann das erstere in vielen Fällen nicht entbehrt werden.

Die Empfindlichkeiten für andere Bedingungen berechnen sich nach den auf p. 161 und p. 174 angegebenen Formeln (70) und (90).

Zeigerinstrumente nach dem Drehspulprinzip. Die direkt zeigenden Meßinstrumente sind zuerst von Weston in Newark in den Handel gebracht worden und hatten ihre Vorläufer, wie erwähnt, in den Torsionsgalvanometern von Siemens & Halske (p. 168), denen sie aber an Bequemlichkeit und Zuverlässigkeit bedeutend überlegen sind. Sie werden als Westonzeiger, Präzisionsamperemeter, -Voltmeter oder z. T. auch Milliamperemeter usw. bezeichnet.

Diese Instrumente stellten einen außerordentlich großen Fortschritt in der elektrischen Meßkunde dar, durch den die wissenschaftlichen und technischen Messungen in gleicher Weise vereinfacht und verbessert wurden.

Mit guten Instrumenten dieser Art, welche sorgfältig geeicht worden sind, kann man absolute Messungen der Stromstärke, Spannung usw. auf etwa ein Promille genau ausführen und erhält, eventuell nach Anbringung einer Korrektion, ohne weitere Rechnung direkt die gesuchte Größe. Früher war man dagegen zur Ermittelung dieser Größen auf das Silbervoltameter oder die Tangentenbussole und ähnliche Instrumente angewiesen. Man kann daraus ermessen, wieviel umständlicher früher derartige Messungen waren, und welche bedeutende Erleichterung durch Einführung der neuen Apparate erreicht worden ist.

Bei den meisten direkt zeigenden Instrumenten dieser Art ist die Teilung selbst für große Ausschlagswinkel (bis zu einem rechten Winkel) völlig proportional, was durch die bereits angegebenen Mittel erzielt wird (p. 175). In sehr schöner Weise sind die Apparate von Weston in Newark (U. S. A.) durchgebildet worden, dem die Wissenschaft und Technik so manche schöne Entdeckung verdankt (siehe z. B. Manganin, Westonsches Normalelement); noch heute sind die Leistungen der auch in Deutschland vertretenen Firma (Weston Electrical Instrument Co. in Berlin-Schöneberg) auf diesem Gebiet hervorragend. Doch haben

später auch deutsche Firmen, wie Siemens & Halske, Hartmann & Braun u. a. die Fabrikation dieser Apparate aufgenommen und stellen gleichfalls ausgezeichnete Instrumente dieser Art mit den verschiedensten Meßbereichen und für verschiedene Zwecke her.

Es kann hier nicht der Ort sein, diese Instrumente, deren Anwendungsgebiet in erster Linie die Elektrotechnik ist (Art. XV, Bd. V) in ihrer großen Mannigfaltigkeit erschöpfend zu behandeln; es soll nur das Hauptprinzip derselben, sowie eine Anzahl wichtiger Ausführungsformen angeführt werden.

Die innere Einrichtung der Instrumente zeigt die Figur 106, in der die Spule und die zur Zuführung des Stromes dienenden Spiralen sichtbar sind. Die bewegliche Spule ist meist in Spitzen gelagert; es gibt aber auch Instrumente mit aufgehängtem Spulensystem (siehe Figur 111, 112). Die Polform des Magnetes ist derart gestaltet, daß die Kraftlinien möglichst radial verlaufen, wodurch eine proportionale Skala erreicht wird. Wie man sieht, umschließt die Spule noch einen Eisenkern. Die den Strom zuführenden Federn, durch welche auch die Nullage des Instrumentes bestimmt wird, müssen möglichst frei von elastischer Nachwirkung sein; auch darf sich ihre Elastizität nicht erheblich durch Temperatureinflüsse verändern; sie werden deshalb aus besonderen Legierungen hergestellt. Die Dämpfung der Instrumente ist meist sehr gut, so daß sich der Zeiger fast völlig aperiodisch einstellt und nicht um seine Gleichgewichtslage hin- und herpendelt. Dadurch ist die Ablesung sehr bequem.



Figur 106.

Mit der Spule ist ein leichter Zeiger fest verbunden, welcher über einer mit einem Spiegel versehenen Skala spielt, um die Ablesung des Ausschlages möglichst scharf zu machen (vgl. p. 128).

Die Skala ist in Grade (sie enthält gewöhnlich 150 Skalenteile, die einem Ausschlage von etwa 90^0 entsprechen) empirisch derart geteilt, daß die Ablesung bis auf eine Zehnerpotenz die gemessenen Größen ergibt. Der Klemmwiderstand der Instrumente ist in viel höherem Maße als bei den Torsionsgalvanometern von der Temperatur unabhängig, weil nicht der gesamte Widerstand aus Kupfer besteht, sondern wenigstens zu einem Teil aus Material, das einen geringeren Temperaturkoeffizienten besitzt (Manganin u. ähnl.). Zum Teil besitzen die Instrumente auch noch besondere Einrichtungen, um den Einfluß der Temperatur genau zu kompensieren, was für den Gebrauch derselben im Nebenschluß wichtig ist. Dadurch ist man wenigstens zu einem großen Teil der lästigen Korrektionen überhoben, die man sonst wegen des Temperatureinflusses anzubringen hat, wenn das Instrument im Nebenschluß gebraucht wird. In den meisten Fällen hat das Instrument einen runden Widerstand (1 Ohm, 100 Ohm usw.), so daß aus der angegebenen Spannungsempfindlichkeit (an den Klemmen des Galvanometers gerechnet) ohne weiteres die Stromempfindlichkeit usw. abzuleiten ist. Die Instrumente sind, wie später noch näher ausgeführt wird, sowohl zur Spannungs-, wie zur Strommessung zu benutzen. Häufig haben sie mehrere Meßbereiche; außerdem kann durch beigegebene Nebenschlüsse und Vorschaltwiderstände das Meßbereich sehr erweitert werden.

Zu beachten ist, daß das Erdfeld einen gerade noch merkbaren Einfluß auf die Einstellung der Spule besitzt. Deshalb ist meist die Meridianrichtung auf

den Instrumenten markiert und muß bei genauen Messungen berücksichtigt werden. Auch muß man darauf achten, daß kein starkes magnetisches Feld am Ort des Instruments durch die Versuchsanordnung erzeugt wird, weil auch dies die Einstellung der Spule fälschen kann. Ebenso beeinflussen sich auch zwei nahe beieinander befindliche Instrumente, da sie starke Magnete enthalten. Die Instrumente dürfen daher nicht zu nahe beieinander aufgestellt werden und der gegenseitige Einfluß derselben ist unter Umständen zu ermitteln und in Rechnung zu setzen.

Die äußere Form der Zeigerinstrumente geht aus den Figuren 107 bis 112 hervor, die Apparate verschiedener Firmen auswahlsweise zeigen.



Figur 107.



Figur 108.

Ein Präzisionsvoltmeter der Firma Weston ist in Figur 107 abgebildet; es hat zwei Meßbereiche und besitzt dementsprechend zwei Skalen. Die untere Skala ist für 0—3 Volt bestimmt, die obere für 0—150 Volt. Da der Zeiger nur in einer Richtung ausschlagen kann, sind an den Klemmen Polbezeichnungen angebracht; dadurch kann das Instrument auch zur Feststellung der Stromrichtung (Stromrichtungszeiger) gebraucht werden.

Der Übergang vom einen zum anderen Meßbereich wird durch Niederdrücken eines Knopfes bewerkstelligt, der einen derartigen Vorschaltwiderstand einschaltet, daß die Spannung an den Klemmen des Instrumentes nur noch den 50ten Teil beträgt. Ist also z. B. der Widerstand an den Klemmen für das erste Meßbereich 100 Ohm, so muß der Vorschaltwiderstand 400 Ohm betragen.



Figur 109.

Am günstigsten ist es natürlich für die Meßgenauigkeit, einen möglichst großen Ausschlag zu benutzen; aus diesem Grunde sind die Apparate mit mehreren Meßbereichen sehr zweckmäßig, damit man dem Ausschlag eine passende Größe geben kann.

Figur 108 zeigt ein Amperemeter

der Firma Hartmann & Braun, bei dem sich der Nullpunkt des Zeigers in der Mitte der Skala befindet.

Ein Präzisions-Volt- und Amperemeter von Siemens & Halske mit je drei Meßbereichen für die Strom- und Spannungsmessung, das zwei Skalen besitzt, von denen die untere (rote Skala) das Meßbereich von 0 bis 3 Volt umfaßt, ist in Figur 109 abgebildet. Beide Skalen haben 150 Teilstriche. Die Umschaltung für die verschiedenen Meßbereiche wird hier durch einen Stöpsel bewirkt.

Die Empfindlichkeiten, Widerstände und Meßbereiche gehen aus den folgenden Angaben hervor:

Die Meßbereiche für die Spannung gehen bis 3, 15 und 150 Volt, dabei entsprechen je 1 Volt 20 Ohm, woraus sich der Widerstand für jedes Meßbereich ergibt. Die Meßbereiche für die Stromstärke gehen bis 0,150; 1,50 und 15 Ampere; für das erste Meßbereich beträgt der Widerstand 3 Ohm.



Figur 110.

Die Spule allein hat nur einen Widerstand von 9 Ohm und gibt einen Ausschlag von 3 Skalenteilen für 0,001 Ampere, also das Dreifache der oben angegebenen größten Stromempfindlichkeit. Diese Empfindlichkeit kann aber bei ordnungsmäßigem Gebrauch des Instrumentes nicht ausgenutzt werden. Neuerdings wird von der Firma ein Instrument mit 7 Meßbereichen geliefert; außer den oben angegebenen Bereichen hat es noch ein solches für 0,045 Volt. Der Widerstand für je 3 Volt beträgt hierbei 1000 Ohm (Millivoltmeter von 10 Ohm). Die Stöpseleinrichtung ist bei diesem Instrument zuverlässiger, wie bei dem älteren.

Die gebräuchlichsten Voltmeter sind solche von 1 Ohm Widerstand (Meßbereich: 0—0,15 Volt, Empfindlichkeit: 1 Skalenteil = 10^{-3} Ampere), von 10 Ohm (Meßbereich: 0—0,045 Volt, Empfindlichkeit: 1 Skalenteil = 3.10^{-5} Ampere), und von 100 Ohm (Meßbereich 0—1,5 Volt, Empfindlichkeit: 1 Skalenteil = 10^{-4} Ampere); vgl. auch die Angaben für das Torsionsgalvanometer p. 169.

Wenn man darauf verzichtet, eine proportionale Skala zu haben, kann man Instrumente nach demselben Prinzip mit noch größerer Empfindlichkeit erhalten. Diese Instrumente besitzen dann gewöhnlich nur wenige Skalenteile (Nullinstrumente). Z. B. liefert die Weston-Co. ein solches als Galvanoskop zu bezeichnendes Instrument, Figur 110, das bei ca. 300 Ohm Widerstand einen Ausschlag von einem Skalenteil für 3×10^{-6} Ampere ergibt. Die Nadel kann hier nach beiden Seiten ausschlagen.



Figur 111.

Noch empfindlichere Instrumente erhält man, wenn die Spule aufgehängt wird. Dies ist z. B. der Fall bei den in Figur 111 und 112 abgebildeten Instrumenten, von denen das erstere ein mit Zeiger und Spiegel versehenes Drehspulinstrument der Land- und Seekabel-Werke (Cöln-Nippes) darstellt, bei dem die Spule an einem Metallband aufgehängt ist. Meist werden jedoch diese Apparate nur mit Zeiger und proportionaler Skala versehen. Ein Beispiel hierfür ist das auch unter dem Namen „Pyrometer" gehende Voltmeter

von Siemens & Halske (Figur 112), das zwei Skalen trägt, eine obere für die Spannung (180 Teile, ein Teilstrich gleich 10^{-4} Volt bei einem Klemmenwiderstand von etwa 500 Ohm) bis 0,018 Volt gehend und eine untere, nicht proportionale Skala für die der Spannung entsprechende Temperatur, gemessen mit Thermoelementen von Platin-Platinrhodium (bis 1600 Grad).



Figur 112.

Der Ausschlag des Zeigers geht zwar auch hier nur nach einer Seite, doch läßt sich der Zeiger nach Abnehmen der Kappe des Rohransatzes leicht auch auf die Mitte der Skala oder einen anderen Teilstrich einstellen, was für manche Zwecke erwünscht ist. Ebenso läßt sich bei den meisten anderen Apparaten der Nullpunkt einstellen.



Figur 113.

Ab und zu ist eine Eichung der Apparate notwendig, da die Empfindlichkeit derselben von dem Magnetismus der permanenten Magnete abhängt, der sich mitunter etwas ändert. Doch bleiben die meisten guten Apparate sehr lange Zeit unverändert.

Durch Verbindung der beschriebenen Instrumente mit verschiedenen Nebenschlüssen und Vorschaltwiderständen können sie sowohl zu Strom- wie zu Spannungsmessungen für verschiedene Meßbereiche benutzt werden (vgl. die Ab-





Figur 114.

schnitte über Strommessung und Spannungsmessung). Figur 113 zeigt einen Kurbelnebenschluß für Strommessungen in verschiedenen Bereichen, der nach Angaben

von Feussner[1]) von der Firma Siemens & Halske hergestellt wird. Figur 114 zeigt zwei Starkstromnebenschlüsse für über 1500 (bis 7500) Ampere und bis 150 Ampere zur Verbindung mit den Apparaten der Weston-Co.

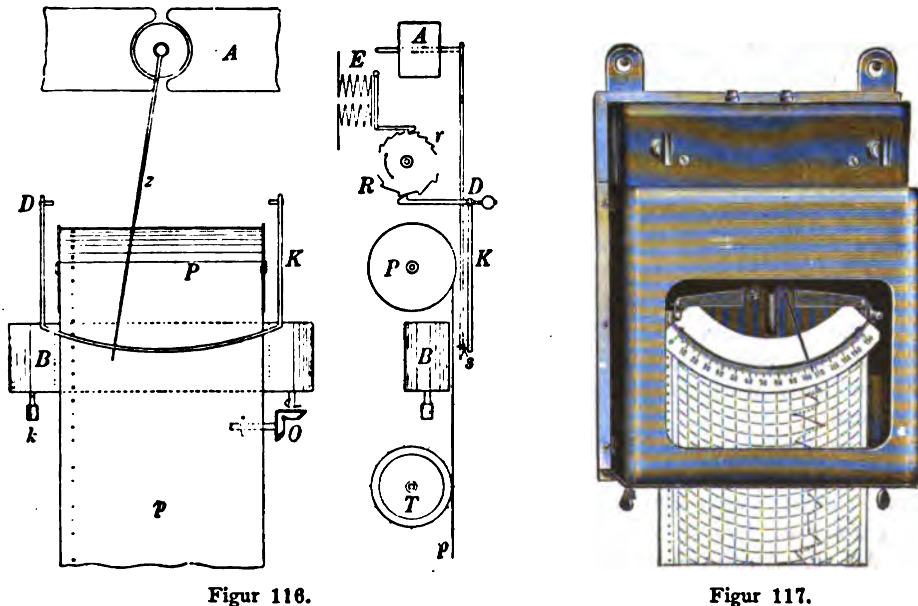
Zur gleichzeitigen Messung von Strom und Spannung können auch Doppelinstrumente benutzt werden, wie Figur 115 zeigt (Apparat der Weston-Co.).

Registrierinstrumente. Auch als Registrierinstrumente werden die vorstehend beschriebenen Volt- und Amperemeter ausgebildet, indem der Zeiger auf einem durch ein Uhrwerk fortbewegten Papierstreifen von Zeit zu Zeit Marken zeichnet. Dies kann z. B. mechanisch durch Niederdrücken des Zeigers oder elektrisch (chemisch oder Funke) geschehen. Einen solchen Registrierapparat von Siemens & Halske zeigen die Figuren 116 und 117.



Figur 115.

Unbequem ist die durch die Bewegung des Zeigers notwendige kreisförmige Einteilung des Zeichenblatts. Neuerdings werden auch Apparate gebaut, bei denen eine Gradführung des Zeigers durch besondere Hebelübertragung stattfindet.



Figur 116. Figur 117.

Schaltbrettapparate. Die auf dem Drehspulprinzip beruhenden Schaltbrettapparate (Amperemeter und Voltmeter) sind ähnlich, wie die oben beschriebenen Messinstrumente konstruiert; sie unterscheiden sich von diesen nur durch die rohere Ausführungsweise.

Saitengalvanometer von Einthoven.[2]) Dieses Galvanometer stellt in gewissem Sinne eine Abart des Drehspulgalvanometers dar und unterscheidet sich

[1]) K. Feussner, Elektrot. Ztschr. **25**. 115. 1904.
[2]) Einthoven, Ann. d. Physik **12**. 1059. 1903.

von ihm nur dadurch, daß nicht die Drehung einer Spule gemessen wird, sondern die Ausbiegung eines von dem zu messenden Strom durchflossenen Drahtes, welcher sich in einem sehr starken magnetischen Feld befindet. Da die Ausbiegung sehr klein ist, wird sie mit einem starken Mikroskop beobachtet. Dadurch weicht das EINTHOVENsche Galvanometer auch im äusseren Aussehen sehr von dem gewöhnlichen Galvanometertypus ab. Der Vorteil des Instruments besteht in einer großen Stromempfindlichkeit bei allerdings sehr großem Klemmenwiderstand und in einer momentan erfolgenden Einstellung sowie einer vorzüglichen Dämpfung.

Die Empfindlichkeit, welche also in diesem Fall nicht durch einen Winkelausschlag gemessen wird, beträgt, wie angegeben wird, etwa 10^{-12} Ampere bei einem Widerstand von mehreren tausend Ohm.

3. Elektrodynamometer.

Da die Dynamometer auch zum Teil für Messungen mit Gleichstrom vorteilhaft Verwendung finden, sollen sie an dieser Stelle, wenigstens soweit sie für den vorliegenden Zweck in Betracht kommen, behandelt werden. Zur Benutzung dieser Instrumente mit Wechselstrom müssen noch besondere Gesichtspunkte Beachtung finden, auf die hier nicht eingegangen werden soll (vgl. Abschnitt über Wechselstrom). Für die Technik werden diese Apparate auch als Zeigerinstrumente in ähnlicher Form, wie die Volt- und Amperemeter nach dem Drehspulprinzip ausgebildet (Wattmeter usw.).

Die Dynamometer sind dadurch definiert, daß eine feststehende Spule auf eine bewegliche Spule ablenkend wirkt, wenn beide von einem Strome durchflossen werden. In weiterem Sinne sind daher auch die verschiedenen Strom- und Watt-Wagen zu diesen Instrumenten zu rechnen (RAYLEIGHsche, HELMHOLTZsche Stromwage usw).

Als Vergleichsmaß für die Anziehungskraft der beiden Spulen dient die Schwerkraft oder die Torsion. Wenn in beiden Spulen der Sinn der Stromrichtung gleichzeitig umgekehrt wird, ändert sich der Sinn der Wirkung zwischen beiden Spulen nicht; darauf beruht die Verwendungsmöglichkeit der Dynamometer für die Messung von Wechselstrom. Dagegen wird der Sinn der Wirkung umgekehrt, wenn der Strom nur in einer der Spulen in anderer Richtung geht.

Die Anziehungskraft der beiden Spulen aufeinander ist proportional dem Produkt der beiden Ströme. Fließt daher durch beide hintereinander geschaltete Spulen derselbe Strom, so ist die Kraft dem Quadrat der Stromstärke proportional.

Die Dynamometer sind also dem Prinzip nach nichts anderes als Strommesser, sie messen aber im Gegensatz zu den früher beschriebenen Apparaten das Produkt zweier Ströme. Die Konstruktion der Dynamometer ist je nach dem Zwecke, dem sie dienen sollen, verschieden; die Schaltungsweise ist durch die Art des Apparates selbst bedingt. (Näheres siehe unter Meßmethoden.)

Für sehr genaue Messungen sind die Instrumente, wie die Galvanometer, mit Spiegelablesung eingerichtet. Wenn die Spulen so gewickelt sind, daß sich ihre elektromagnetische Wirkung berechnen läßt, können die Dynamometer auch direkt zur absoluten Strommessung ohne Eichung verwandt werden. In der Tat sind öfter absolute Messungen mit solchen Apparaten ausgeführt worden (vgl. den Artikel Vc).

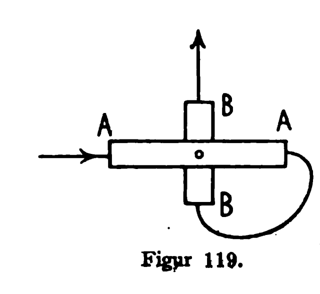
Dynamometer. Bei den als Dynamometer im eigentlichen Sinne bezeichneten Apparaten besteht das bewegliche System aus einer um eine vertikale Achse drehbaren Spule B (Figur 118), die durch Torsion in ihrer Lage gehalten wird und einer senkrecht dazu stehenden festen Spule A. Wenn beide Spulen von einem Strome durchflossen werden, üben sie ein Drehmoment aufeinander

aus, dem die Torsion entgegenwirkt. Der Winkelausschlag oder aber die Torsion des Aufhängedrahtes, welche nötig ist, um die bewegliche Spule in die Nullage zurückzuführen, ist dann ein Maß für die Größe des Produktes beider Ströme. Die Torsion wird an einer Teilung abgelesen. Damit der Erdmagnetismus kein Drehmoment auf die bewegliche Spule ausüben kann, muß sie genau senkrecht zum Meridian ausgerichtet werden.

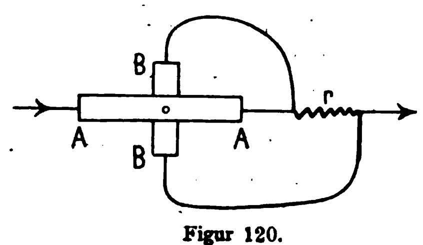
Figur 118.

Praktisch wird dies dadurch geprüft, daß man die bewegliche Spule allein vom Strom durchfließen läßt; dann darf sie keine Ablenkung erfahren. Andererseits müssen die Spulen auch noch senkrecht zueinander stehen; diese Bedingung kann dadurch geprüft werden, daß man die bewegliche Spule in sich kurz schließt und durch die feste Spule einen Stromstoß sendet. Dann darf ebenfalls keine Ablenkung eintreten. Statt eines Stromstoßes kann man auch Wechselstrom durch die feste Spule leiten; sind diese Bedingungen nicht genau erfüllt, so müssen die daraus entstehenden Fehler durch Beobachtung mit verschiedenen Stromrichtungen eliminiert werden.

Die Instrumente werden mit Spiegel versehen oder als Zeigerinstrumente ausgebildet (Amperemeter, Wattmeter usw.) oder der Ausschlag wird durch Torsion



Figur 119.



Figur 120.

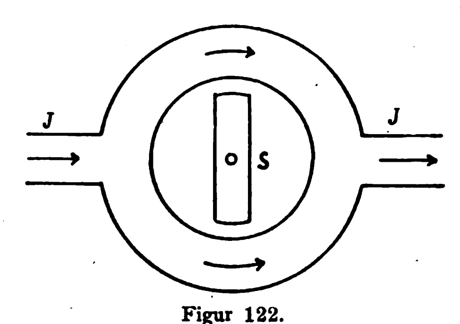
Figur 121.



auf Null zurück geführt und der Torsionswinkel gemessen (SIEMENSsches Torsionsdynamoter). In allen Fällen ergibt die Messung das Produkt der Stromstärken, welche in beide Spulen fließen. Figur 119 zeigt die Verbindung der Spulen, wenn das Dynamometer als Strommeßapparat benutzt wird, wobei der Strom durch die hintereinander geschalteten Spulen A und B fließt.

In Figur 120 ist die Schaltung des Dynamometers angegeben, wenn es als Wattmeter zur Messung der in dem Widerstand r entwickelten Energie benutzt werden soll. Der Hauptstrom fließt durch die Spule A, der von r abgezweigte Strom, welcher durch die an den Enden von r herrschenden Spannungsdifferenz hervorgerufen wird, durch die Spule B. Näheres über die Messung selbst siehe bei den „Messmethoden“.

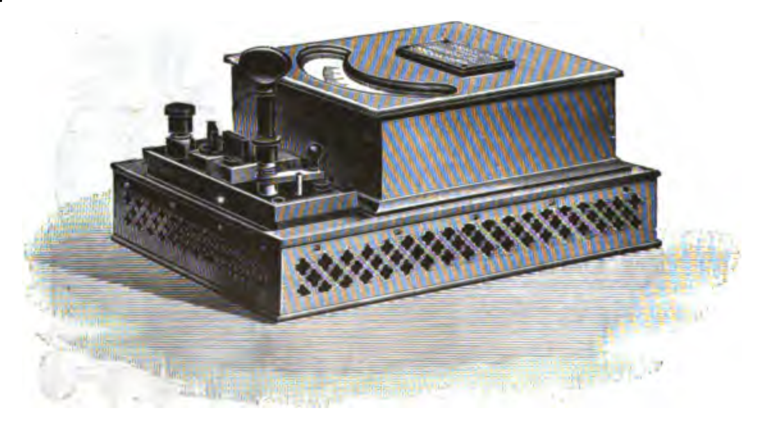
Ein von der Firma Hartmann & Braun gelieferter Spiegeldynamometer nach Angaben von F. KOHLRAUSCH zeigt Figur 121.

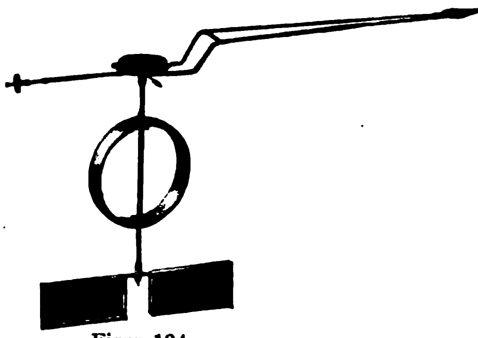


Figur 122.

Bei den technischen Wattmetern usw. wird Proportionalität der Skala durch die besondere Gestaltung der einen Spule erreicht (Siemens & Halske), bei der, wie Figur 122 zeigt, der Strom kreisförmig geführt wird, so daß die drehbare Spule S sich stets in derselben relativen Lage zu der feststehenden Spule befindet.

Die äußere Form eines solchen Wattmeters, die auch mit einer an Metallfäden aufgehängten Spule hergestellt werden, ist aus Figur 123 ersichtlich.

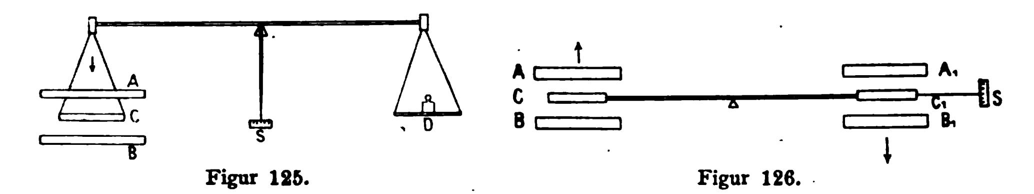

Figur 123.


Figur 124.

Figur 124 zeigt das bewegliche System eines von der Weston-Instrument-Co. ausgeführten Dynamometers, das eine sehr vollkommene Luftdämpfung und einen besonders leichten und doch stabilen Zeiger besitzt.

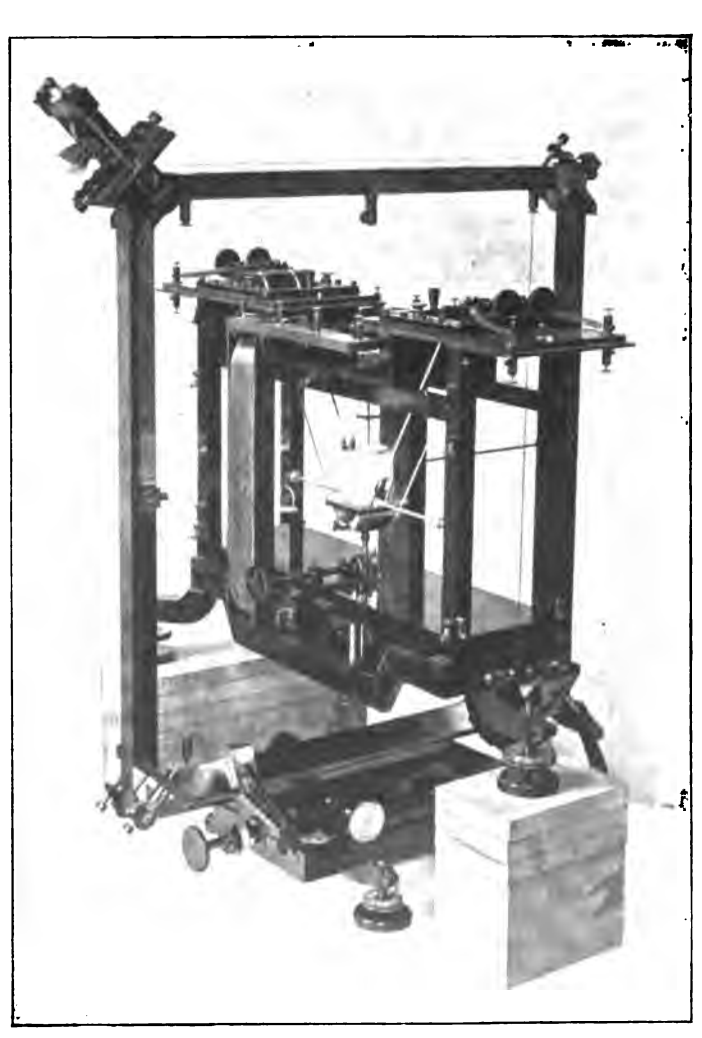
Die erwähnten Instrumente können auch bei Gleichstrommessungen vorteilhaft verwendet werden, besonders zur Messung der Energie.

Stromwagen. Diejenigen Apparate, bei denen die Anziehung der beiden Spulen aufeinander durch die Schwerkraft kompensiert wird, heißen gewöhnlich Stromwagen; sie werden aber bei praktischen Messungen nur noch selten benutzt.



Figur 125. Figur 126.

RAYLEIGHsche Stromwage. Der bekannteste Apparat dieser Art, der besonders in England viel Anwendung gefunden hat und zum Teil noch findet, vor allem im Laboratorium des B. O. T. in London, ist die RAYLEIGHsche Stromwage, die schematisch in Figur 125 dargestellt ist.[1])



Figur 127.

Auf der einen Seite eines Wagebalkens hängt eine kreisrunde Spule *c* in horizontaler Lage mitten zwischen zwei größeren festen Spulen *A* und *B*. In den beiden letzteren Spulen fließt der Strom in derselben Richtung, so daß sich seine Wirkung auf die gleichfalls vom Strome durchflossene bewegliche Spule addiert. Die genaue Lage der beweglichen Spule wird dadurch erhalten, daß auf das Maximum der Wirkung eingestellt wird. Eine derartige Wage, bei der die Wirkung der Spulen berechnet worden ist, bildete früher die gesetzliche Einheit der Stromstärke in England. Auf die an-

[1]) RAYLEIGH und SIDGWICK, Phil. Trans. (A) **175**. 411. 1884.

dere Seite des Wagebalkens werden die Gewichte aufgelegt, welche die Anziehung der Spulen kompensieren.

Wattwage von KELVIN. Die in der Technik zuweilen gebrauchte, von Lord KELVIN (W. THOMSON) angegebene Strom- bzw. Wattwage besteht aus zwei RAYLEIGHschen Wagen, die auf beiden Seiten des Wagebalkens angebracht sind (Figur 126). Die Zuführung des Stromes zu den beweglichen Spulen geschieht durch vertikale weiche Kupferbänder. Der Strom wird durch die beiden aufgehängten Spulen in entgegengesetzter Richtung geschickt, um die Einwirkung des Erdmagnetismus aufzuheben. Die festen Spulen werden so geschaltet, daß die eine der beweglichen Spulen nach oben, die andere nach unten gezogen wird, so daß sich also die Wirkung verdoppelt. Das auf den Wagebalken ausgeübte Drehmoment wird durch einen auf dem Balken verschiebbaren Reiter gemessen, der auf einer Skala direkt die Leistung, bzw. die Stromstärke — je nach der Schaltung der Spulen — angibt.

HELMHOLTZsche Stromwage. Dies Instrument ist von KAHLE[1]) zur Bestimmung des Silberäquivalentes benutzt worden, zu praktischen Messungen findet es keine Anwendung.

Die bewegliche Spule (Figur 127) rollt auf Bändern, die den Strom zuführen; das Drehmoment der festen Spule auf die bewegliche Spule wird durch Gewichte bestimmt, die an dem Ende eines mit der beweglichen Spule verbundenen Hebelarmes aufgelegt werden. Die Größe des Drehmomentes kann aus den Dimensionen rechnerisch ermittelt werden.

Weitere Angaben über die absolute Strombestimmung finden sich in dem Artikel Vc. über absolute Maße.

C. Wärmewirkung des Stromes.

Die Wärmewirkung des elektrischen Stromes kann in mannigfacher Weise zu Meßzwecken nutzbar gemacht werden. Entweder kann die in einem Leiter entwickelte Wärme oder Temperatur direkt durch Thermometer (Luftthermometer usw.) oder, wenn Glühen des Leiters eintritt, auf optischem Wege bestimmt werden, oder es werden die durch die Wärme auftretenden Veränderungen, z. B. die Ausdehnung des Drahtes gemessen (Hitzdrahtgalvanometer). Man kann auch den erwärmten Draht mit Thermoelementen kombinieren und die entstehende Spannungsdifferenz messen oder aber die im Leiter entstehende Widerstandsänderung, d. h. eine Bolometermethode anwenden. Ferner kann die erzeugte Wärme auch kalorimetrisch bestimmt werden. Hiermit sind im wesentlichen die verschiedenen in Betracht kommenden Methoden aufgezählt.

Hitzdrahtgalvanometer (Metallausdehnung). Diese Instrumente finden hauptsächlich bei Wechselstrom Anwendung, weil sie von der Periodenzahl des Stromes usw. unabhängig, sowie ziemlich kapazitäts- und induktionsfrei sind. Die Ausdehnung und dadurch bewirkte Verlängerung oder Durchbiegung des Drahtes wird entweder mikroskopisch abgelesen oder auf einen drehbaren Zeiger oder Spiegel übertragen.

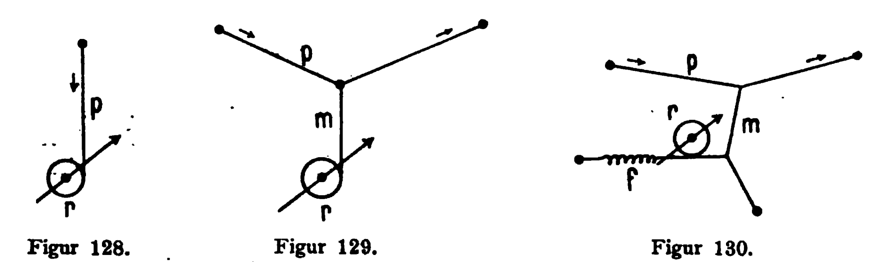
In Figur 128 bewirkt die Verlängerung des Drahtes *p* direkt eine Drehung der Rolle *r*, welche den Zeiger trägt. Bei der Einrichtung nach Figur 129 wird die Empfindlichkeit dadurch vergrößert, daß in der Mitte des vom Strome durchflossenen Drahtes ein zweiter feiner Draht *m* angreift, der die Rolle *r* in Drehung versetzt. In der Figur 130 ist dasselbe Prinzip nochmals für den Draht *m* angewandt. Die Feder *f* sucht den Zeiger in die Nullstellung zurückzuführen.

---

[1]) K. KAHLE, Wied. Ann. **59**. 532. 1896; Ztschr. f. Instrk. **17**. **97**. 1897.

Hartmann & Braun fertigt ein solches Instrument nach den Angaben von HANKEL bzw. CARDEW. Ein mit Spiegel versehenes Instrument wird von K. E. F. SCHMIDT beschrieben.[1])

In Verbindung mit einem RIESSschen Luftthermometer wird der Hitzdraht neuerdings wieder bei Messungen in der drahtlosen Telegraphie verwandt.

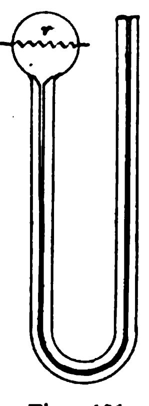


Figur 128. Figur 129. Figur 130.

Der Draht wird durch das Gefäß des Luftthermometers geführt und gibt seine Wärme an die umgebende Luft ab (Figur 131).

Ebenso wird die Widerstandsänderung des Drahtes zur Messung der Temperaturerhöhung verwandt. Es kann hierzu jedes Bolometer benutzt werden.

Besonders empfindlich ist die von PAALZOW und RUBENS[2]) angegebene Methode, bei der das Bolometer in einen Zweig einer WHEATSTONEschen Brücke geschaltet ist (siehe Widerstandsmessung).



Figur 131.

Statt der Widerstandsänderung kann auch nach einem Vorschlag von FEUSSNER die in der Lötstelle eines Thermoelementes erzeugte elektromotorische Kraft gemessen werden.[3]) Zur Erreichung großer Empfindlichkeit wird das Thermoelement in ein Vakuum eingeschlossen; die Empfindlichkeit kann noch dadurch weiter gesteigert werden, daß mehrere Thermoelemente hintereinander geschaltet werden. Solche Apparate sind neuerdings von SCHERING und anderen sehr vervollkommnet worden.

Auch das optische Pyrometer von HOLBORN und KURLBAUM kann nach dem Vorgange von ORLICH[4]) zur Strommessung benutzt werden, wenn die Glühlampe desselben geeicht ist.

Zu erwähnen ist noch das Hitzdrahtinstrument von DUDDELL[5]), bei dem das Thermoelement in direkter Verbindung mit einem kurz geschlossenen Drehspulgalvanometer steht.

Da indessen alle diese Apparate im wesentlichen nur zur Messung der Stromstärke bei Wechselströmen Verwendung finden, soll an dieser Stelle nicht näher auf dieselben eingegangen werden.

D. Elektrolytische Apparate.

Die elektrolytische Wirkung des Stromes wird mittelst der „Voltameter“ oder „Coulometer“ zur Messung benutzt. Das Voltameter mißt die durch-

[1]) CARDEW, Wien. Ztschr. f. Elektrotechnik. **2.** 241. 1884. — K. E. F. SCHMIDT, Ztschr. f. Instrk. **25.** 10. 1905.

[2]) PAALZOW und RUBENS, Wied. Ann. **37.** 529. 1889.

[3]) K. FEUSSNER, Sammlung elektrotechn. Vorträgen; hrsg. von E. VOIT. **1.** 3. Heft. 145. 1897. — KLEMENČIC, Wied. Ann. **42.** 416. 1891. — DRUDE, Ann. d. Phys. **15.** 714. 1904. — LEBEDEW, Ann. d. Phys. **9.** 209. 1902. — VOEGE, Elektrotechn. Ztschr. 1906. 467. — WERTHEIM und SALOMONSOHN, Phys. Ztschr. **7.** 463. 1906. — SCHERING, Ztschr. f. Instrk. **27.** 149. 1907; **28.** 143. 1908; **32.** 69 u. 85. 1912.

[4]) ORLICH, Ztschr. f. Instrk. **24.** 65. 1904.

[5]) DUDDELL, Phil. Mag. (6) **8.** 97. 1904; Liste 53 der Cambridge Scientific Instr. Co. 1908. p. 24.

gegangene Strommenge (Coulomb); wenn außerdem die Zeitdauer des Stromschlusses bestimmt wird, erhält man auch die mittlere Stromstärke.

In der Technik spielt neuerdings das Quecksilbervoltameter für Elektrizitätszähler eine gewisse Rolle.

Im übrigen hat eigentlich nur noch das Silbervoltameter als gesetzliches Normal der Stromstärke wesentliche Bedeutung. Außer diesem kommen unter Umständen noch das Wasser- und das Kupfervoltameter in Betracht, aber wohl nur dann, wenn nichts anderes zur Hand ist oder wenn es auf Wohlfeilheit ankommt.

Wenn G die durch den zu messenden Strom in der Zeit t zersetzte Gewichtsmenge bzw. die Menge eines Zersetzungprodukts bedeutet, ferner A das elektrochemische Äquivalentgewicht, so ist die mittlere Stromstärke I, welche dargestellt wird durch das Integral

$$It = \int^t i\,dt, \quad (i = \text{Augenblickswert des Stromes}), \tag{93}$$

gegeben durch die Gleichung:

$$I = \frac{G}{At}\,\text{Amp.} \tag{94}$$

Wird G in Milligramm gemessen, t in Sekunden, so gelten für A die folgenden Werte:

Silber	1,118
Kupfer.	0,3294
Wasser.	0,0933

Die Elektrode, an der das Metall (bzw. der Wasserstoff) ausgeschieden wird (Kathode), muß mit dem negativen Pole, also bei Primärelementen mit dem Zinkpole, bei Akkumulatoren mit dem Bleipole verbunden werden.

Silbervoltameter. Siehe unter Einheiten (Artikel Vc).

Kupfervoltameter. Dieses Voltameter ist besonders von Förster[1]) eingehend untersucht worden. Es kann zur Messung stärkerer Ströme (bis zu 15 Amperen) benutzt werden, läßt aber nicht die Genauigkeit zu, die bei dem Silbervoltameter erreicht werden kann. Als Anode verwendet man am besten elektrolytisches Kupfer, als Kathode Platin; der Elektrolyt besteht aus nahe, aber nicht völlig gesättigter Kupfersulfatlösung. Wenn die Sulfatlösung ganz gesättigt ist, kann durch Verdunstung und Temperaturänderung leicht Kristallisation von Kupfersulfat eintreten, wodurch die Elektrolyse gestört wird. Das Kupfer muß bei der Elektrolyse und bei dem Trocknen vor Oxydation bewahrt bleiben. Die Stromdichte darf nicht zu gering sein, etwa 2,5 Ampere auf 1 qdm der Kathodenfläche.

Quecksilbervoltameter. Das ausgeschiedene Quecksilber wird in einem Rohre gemessen. Als Kathode dient Quecksilber oder Platin, als Anode Quecksilber, als Elektrolyt ein Merkurosalz.[2]) Dieses Voltameter findet nur als technischer Apparat (Elektrizitätszähler) Verwendung.

Jodvoltameter.[3]) Als Kathode dient ein amalgamierter, mit Pergamentpapier umhüllter Zinkstab, als Anode ein am Boden des Gefäßes befindliches Platinblech, als Elektrolyt eine 10—15 %ige Lösung von Zinkjodid. Das ausgeschie-

---

[1]) Förster, Ztschr. f. Elektrochemie 3. 479. 1896/97; siehe auch Shaw, Phil. Mag. (5) 23. 238.

[2]) Vgl. Danneel, Ztschr. f. Elektrochemie 4. 153. 1897/98.

[3]) Vgl. Kreider, Phys. Ztschr. 6. 582. 1905.

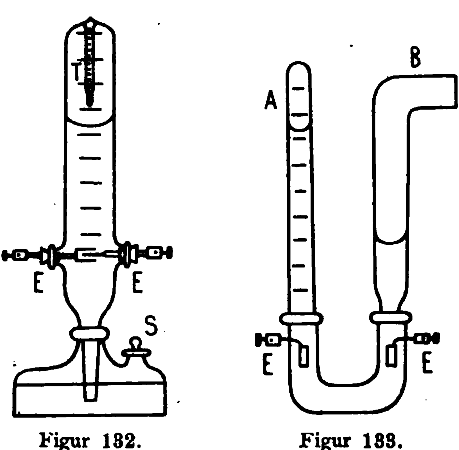
dene Jod wird durch Titrieren (durch schweflige Säure oder Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$) bestimmt.[1])

Ein Coulomb entspricht 0,1063 ccm der Lösung des letzterwähnten Salzes, wenn eine 0,1-normale Lösung benutzt wird.

Wasservoltameter.[2]) Die Zersetzung des Wassers wird in verschiedener Weise zur Strommessung benutzt; man bestimmt entweder das zersetzte Wasser durch Wägung (Wasservoltameter) oder man fängt das gebildete Knallgas auf und bestimmt es volumenometrisch (Knallgasvoltameter), oder endlich (bei schwachen Strömen) mißt man nur den durch die Zersetzung entstandenen Wasserstoff. Die Messung des Gasvolumens hat den Vorteil, daß die Wägung in Fortfall kommt, dafür sind aber Korrektionen für den Barometerstand, die Temperatur, die Feuchtigkeit usw. anzubringen. Die zu erzielende Genauigkeit beträgt nur einige Promille.

Als Elektrolyt dient eine 10 bis 20%ige Schwefelsäure (spez. Gew. 1,07—1,14) zwischen blanken Platinelektroden. Zur Elektrolyse sind wenigstens 4 Volt erforderlich.

Knallgasvoltameter. Die Elektroden E des Voltameters (Figur 132) sind dicht beieinander angebracht. Bei etwa 15 qcm Elektrodenfläche beiderseits kann noch ein Strom von 40 Ampere ohne allzu große Erwärmung gemessen werden, doch ist die Vorsicht notwendig, daß der Strom im Apparat nicht durch das Zurücktreiben des Elektrolyts völlig unterbrochen wird, weil sonst ein Funken entstehen kann, der das Knallgas zur Explosion bringt. Das Thermometer T zeigt die Temperatur des Gases an. Nach dem Gebrauch wird das Gefäß unter Entfernung des Stöpsels S und durch Umkehren desselben gefüllt.



Figur 132. Figur 133.

Wasserstoffvoltameter. Das Instrument muß zwei Schenkel besitzen (Figur 133), von denen der eine (A) zum Auffangen des Wasserstoffes geschlossen ist, während aus dem anderen (B) der Sauerstoff entweichen kann. Das Volum des Wasserstoffes wird durch Multiplikation mit $^3/_2$ auf dasjenige des Knallgases reduziert.[3])

Zur Berechnung der Stromstärke i dient die Formel:

$$i = \frac{v_0}{0{,}1740\, t} = 5{,}75 \frac{v_0}{t} \text{ Amp.} \quad , \tag{95}$$

in der t die Zeit in Sekunden, v_0 das auf einen Barometerstand von 760 mm und 0° reduzierte Knallgasvolumen bedeutet. Für den Druck, unter dem das Gas steht, ist außer dem Barometerstand auch noch die Differenz der Flüssigkeitssäulen in beiden Schenkeln (siehe Figur 133) in Rechnung zu setzen, die etwa einer Quecksilbersäule von $^1/_{12}$ ihrer Höhe entspricht. Im Lehrbuch von Kohlrausch ist eine Reduktionstabelle angegeben, die gestattet, bei Anbringung der in der Tabelle enthaltenen Korrektionen nach der einfachen Formel zu rechnen:

$$i = 5 \frac{v}{t} \text{ Amp.} \tag{96}$$

---

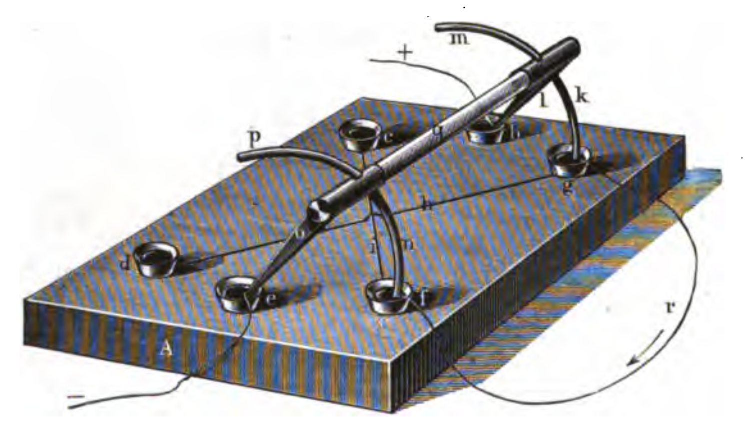
[1]) Vgl. Anm. 3, vorige Seite.

[2]) F. Kohlrausch, Elektr. Ztschr. 6. 1885, p. 190.

[3]) Vgl. auch Brüggemann, Ztschr. f. Instrk. 13. 417. 1893. — Lehfeldt, Phil. Mag. (6) 15. 614. 1908.

II. Elektrische Hilfsapparate.

Insoweit die Hilfsapparate die Erzeugung von Elektrizität in statischer oder dynamischer Form betreffen (Elektrisiermaschinen, Akkumulatoren, Gleichrichter, Hochspannungsbatterie usw.) oder sich auf spezielle Gebiete der Technik beziehen (Schlüssel, Sicherungen für Starkstrom, Hochspannung usw.) sind sie in den anderen Abschnitten (I. und V. Band) näher besprochen, welche Elektrostatik und Elektrotechnik, einschließlich der drahtlosen Telegraphie, behandeln. Von allen diesen Hilfsmitteln wird man natürlich auch bei den Messungen selbst nach Möglichkeit Gebrauch machen, und es sei deshalb hier auf diese Mittel besonders hingewiesen. An dieser Stelle müssen aber einige Hilfsapparate Platz finden, welche zu dem ständigen Arsenal bei elektrischen Messungen gerechnet werden müssen. Hierher gehören z. B. die verschiedenen Arten von Umschaltern und in erster Linie auch die Widerstände mannigfachster Form, die Normalwiderstände in Büchsenform, wie die Widerstandssäte, Vorschaltwiderstände usw. Der gleichfalls als Widerstandssatz zu betrachende Kompensationsapparat jedoch wird aus den früher (p. 126) angegebenen Gründen in dem Abschnitt über elektrische Messungen behandelt werden, ebenso auch die für die WHEATSTONEsche und THOMSONsche Brücke usw. besonders konstruierten Widerstandskombinationen.



Figur 134.

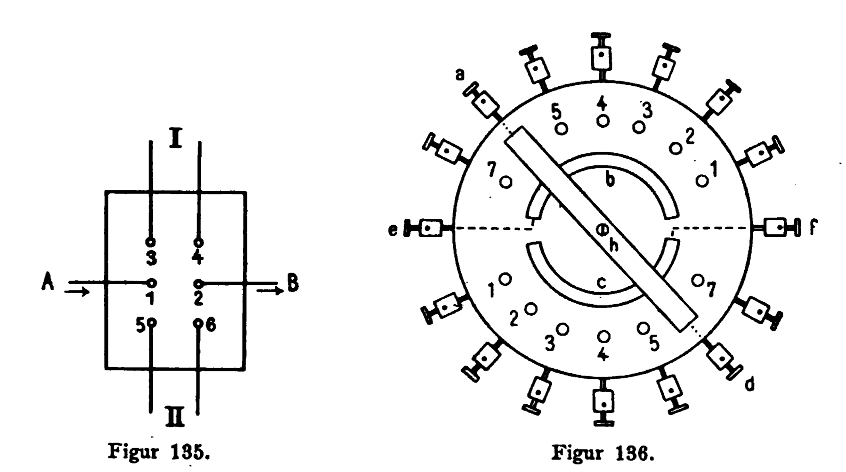
Umschalter. Man hat zu unterscheiden zwischen Umschaltern und Stromwendern (Gyrotrop); die letzteren dienen dazu, die Richtung des Stromes umzukehren, während die ersteren nur eine Umschaltung von einer Anordnung auf die andere bewirken. Am zuverlässigsten in bezug auf den Kontakt sind solche Apparate, welche mit Quecksilbernäpfen versehen sind, wobei aber darauf zu achten ist, daß die den Kontakt bewerkstelligenden Teile gut amalganisiert sind.[1]) In die Quecksilbernäpfe tauchen amalgamierte Kupferdrähte, welche die Umschaltung bewirken. Doch muß man einige Vorsicht wegen der Thermokräfte gebrauchen, wenn es sich um die Messung kleiner elektromotorischer Kräfte handelt.

In Figur 134 ist ein zweipoliger Stromwender (Wippe) mit 6 Näpfen dargestellt, der auch leicht durch Herausnehmen der metallischen Verbindungen *h* und *i* in einen Quecksilberumschalter zu verwandeln ist (siehe unten). Die Umschaltung

[1]) Das Amalganieren geschieht zweckmäßig in der Weise, daß die blank gemachten Metallteile in eine Lösung von Merkuronitrat, die noch durch Salpetersäure angesäuert ist, eingetaucht werden, wodurch sie sich mit einer Schicht Quecksilber überziehen. Dann werden sie gut mit Wasser abgespühlt und mit einem Tuch oder Fließpapier getrocknet.

wird durch Umlegen der Wippe *q* bewirkt. Die beiden metallischen Teile *m*, *l*, *k* und *p*, *o*, *n* der Wippe sind durch eine isolierende Stange (Glas, Siegellack, Ebonit usw.) verbunden. Wenn die Wippe nach rechts umgelegt ist, stehen die Näpfe *b* und *g*, sowie *e* und *f* in metallischer Verbindung, beim Umlegen nach links wird *b* mit *c*, *e* mit *d* verbunden. An den Näpfen *b* und *e* sind also die Zuleitungen anzulegen, welche in verschiedener Weise geschaltet werden sollen. Figur 135 zeigt die Anordnung des Grundbrettes bei herausgenommenen Verbindungsdrähten; die Näpfe *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* sind hier mit 1, 5, 6, 2, 4, 3 bezeichnet. Der in *A* und *B* zugeleitete Strom geht also je nach der Lage des Umschalters durch den Stromkreis I oder II. In der Form von Figur 135 stellt man auch häufig diese Umschalter schematisch dar. Die rein metallischen Umschalter müssen sehr gut gearbeitet sein, wenn sie zuverlässig sein sollen.

Mitunter werden auch zweipolige Umschalter für mehr als zwei Stromkreise gebraucht. Man kann dann eine Anordnung nach Figur 136 verwenden. Die an die Klemmen *e* und *f* gelegten, umzuschaltenden Leitungen führen zu zwei halbkreisförmigen Metallringen *b* und *c*, auf welchen zwei durch ein Isolations-



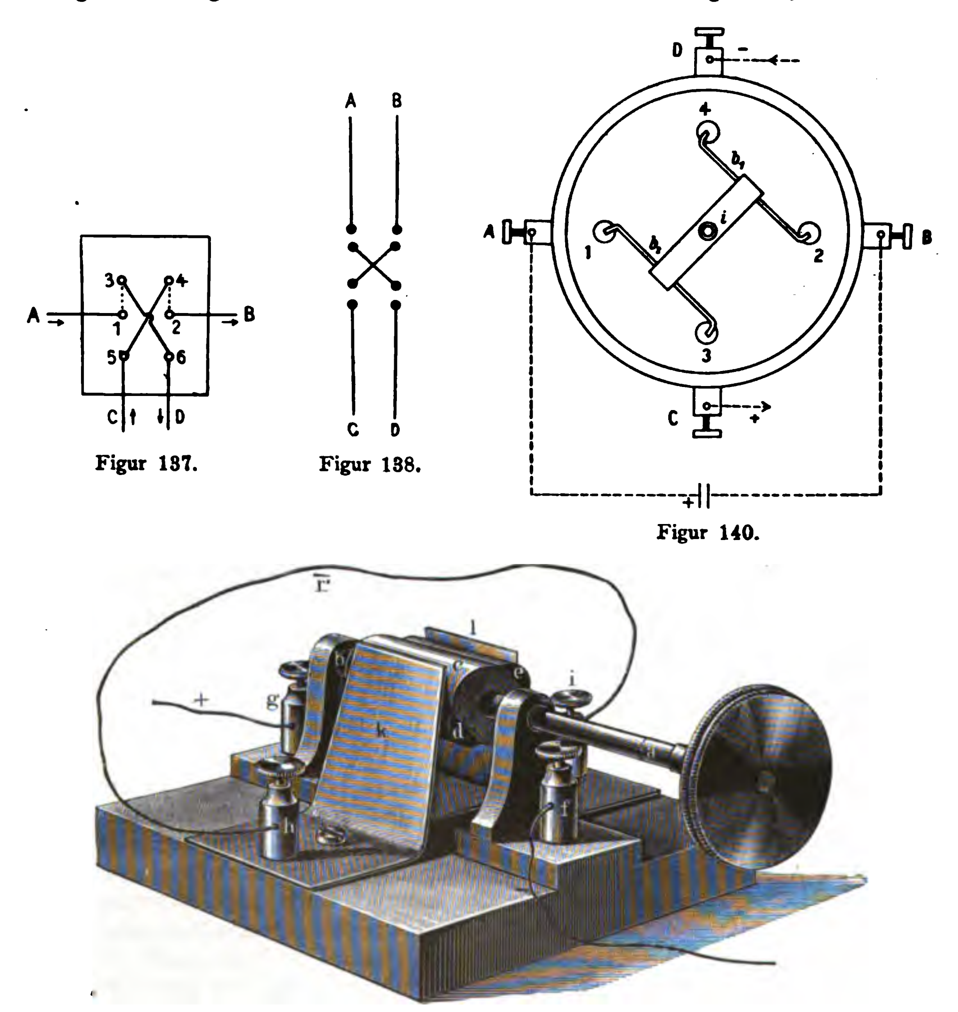
Figur 135. Figur 136.

stück verbundene Schleiffedern verschoben werden können, deren andere Enden auf den Kontakten 1, 2 usw. schleifen. Das Isolationsstück ist um den Punkt *h* drehbar. Auf diese Weise können die Zuleitungen *e* und *f* mit den sieben verschiedenen Anordnungen verbunden werden; in der Figur ist *e* mit *a* und *f* mit *d* verbunden. Dieselbe Anordnung läßt sich natürlich auch einpolig benutzen. In leichter Weise läßt sich auch dieser Umschalter für Quecksilberkontakte umgestalten, indem man die Kontakte 1, 2 usw. durch Quecksilbernäpfe, die Ringe durch Quecksilberrinnen ersetzt. In diesem Falle muß bei der Umschaltung der Bügel natürlich jedesmal hochgehoben werden können, was eine gewisse Unbequemlichkeit zur Folge hat und auch nicht so rasch erfolgen kann, als wenn man den Hebel nur zu drehen braucht.

Stromwender. Der Umschalter Figur 134 und 135 kann dadurch in einen Stromwender (Gyrotrop) verwandelt werden, daß man auf dem Grundbrett noch die in Figur 134 angegebenen kreuzförmigen, metallischen Verbindungen *h* und *i* herstellt, welche die Näpfe *d* und *g*, bzw. *c* und *f* verbinden. Figur 137 zeigt wieder die Anordnung des Grundbretts, bei der die Näpfe 3 und 6, bezw. 4 und 5 metallisch verbunden sind. Der Strom wird bei *A* und *B* zugeleitet und tritt bei *C* und *D* aus. Wenn die Wippe nach hinten umgelegt ist (Verbindung von 1 mit 3 und von 2 mit 4, wie gestrichelt angedeutet ist), so verläuft der Strom in den Leitungen *C*, *D* in der aus der Figur ersichtlichen Weise, im

anderen Falle in umgekehrter Richtung. Die schematische Darstellungsweise zeigt Figur 138. Einen Stromwender ohne Quecksilbernäpfe zeigt Figur 139.

Auch mit nur vier Näpfen läßt sich ein Stromwender herstellen, wie Figur 140 zeigt. Die zwei metallischen Bügel b_1, b_2 sind durch ein um den Punkt O drehbares Isolationsstück i verbunden und können auf diese Weise entweder 1 mit 3, 2 mit 4, wie in der Zeichnung, in Verbindung setzen, oder aber nach dem Umlegen des Bügels 1 mit 4 und 2 mit 3. Die Stromrichtung in C, D wird da-



Figur 137.

Figur 138.

Figur 140.

Figur 139.

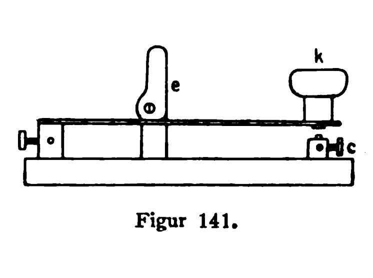
durch vertauscht. Natürlich sind noch viele Variationen der hier gezeigten Anordnungen möglich und im Gebrauch, die aber nicht alle angegeben werden können.

Die Stromwender werden zweckmäßig möglichst unmittelbar hinter der zur Erzeugung des Meßstroms benutzten Batterie angeordnet, damit sie nicht Störungen durch Thermokräfte usw. hervorrufen, zu deren Eliminierung sie häufig benutzt werden. Einen Stromwender, der von Thermokräften völlig frei ist, hat Des Coudres[1]) angegeben; bei diesem wird das Kommutieren des Stroms durch Umlegen von Hähnen bewirkt. Näheres darüber siehe in der zitierten Mitteilung.

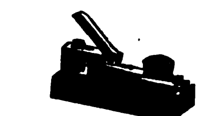
[1]) Th. Des Coudres, Wied. Ann. 43. 681. 1891.

Schlüssel. Für viele Messungen sind Stromschlüssel notwendig, mit denen der Stromkreis kurz oder dauernd geschlossen werden kann. Sehr geeignet für viele Zwecke sind Schlüssel nach Art der Figur 141, bei denen man durch einen Exzenter *e* einen dauernden Stromschluß oder mittelst des Knopfes *k* einen nur momentanen Schluß hervorrufen kann. Der Kontakt *c* kann auch aus einem Quecksilbernapf bestehen. Andere Schlüssel und Taster ähnlicher Art zeigen beispielsweise die Figuren 142 bis 144 von Hartmann & Braun und Siemens & Halske. Figur 142 stellt einen Schlüssel mit zwei Kontakten dar, Figur 144 einen solchen für höhere Spannungen. Auf die Schlüssel spezieller Art (Momentanschalter usw.) kann hier nicht weiter eingegangen werden; vielmehr muß auf die speziellen Abschnitte verwiesen werden.

Widerstände. Widerstandsbüchsen. Normalwiderstände. Eine sehr wichtige Rolle bei genauen Messungen bilden die Widerstandsbüchsen, welche meist einen bestimmten Widerstand darstellen und möglichst sorgfältig gearbeitet sein müssen, damit sie ihre Unveränderlichkeit bewahren.



Figur 141.



Figur 143.



Figur 142.



Figur 144.

Man nimmt zu diesen Büchsen ebenso wie zu den weiter unten beschriebenen Widerstandssätzen usw. Material, dessen Widerstand sich möglichst wenig mit der Temperatur ändert und das gleichzeitig eine geringe Thermokraft gegen Kupfer besitzt. Die reinen Metalle können deshalb hierfür nicht in Betracht kommen; denn sie haben durchschnittlich einen Temperaturkoeffizient von ca. + 4 Promille pro Grad. Die Legierungen haben im allgemeinen einen wesentlich kleineren Tempereturkoeffizienten, als reine Metalle, so z. B. Patentnickel etwa 0,1 Promille; ebenso die zu Normalwiderständen in England früher benutzte Legierung Platin-Silber. Von allen Legierungen eignet sich am besten das von Weston in Newark vorgeschlagene Manganin für diesen Zweck, das einen Temperaturkoeffizienten von durchschnittlich etwa + 1 bis 2 Hunderttausendstel pro Grad besitzt und dessen Thermokraft gegen Kupfer nur etwa 2 Mikrovolt pro Grad beträgt. Dieses Material ist besonders durch die Untersuchungen der Reichsanstalt in die Praxis eingeführt worden. Um die Bestimmung der Eigenschaften des Manganins haben sich Feussner und Lindeck verdient gemacht; die Konstruktion der in Deutschland gebräuchlichen Widerstände ist im wesentlichen

FEUSSNER zu verdanken.[1]) Über die Konstanz der Manganinwiderstände liegen gleichfalls mehrere Veröffentlichungen der Reichsanstalt vor.[2]) Trotz der von verschiedenen Seiten, besonders von England und auch von Frankreich erhobenen Bedenken haben sich die Manganinwiderstände seit einer langen Reihe von Jahren ausgezeichnet bewährt, viel besser z. B. als die früher in England vom Board of Trade benutzten Platin-Silberwiderstände (British Association Unit), die zum Teil starke Veränderungen erlitten haben. Die früher vielfach verwendeten Legierungen Neusilber und Patentnickel haben einen erheblich größeren Temperaturkoeffizienten und auch eine größere Thermokraft als Manganin; außerdem zeigten sie zum Teil wenigstens nur geringe zeitliche Konstanz, was allerdings vielleicht auch an der Konstruktion der Büchsen gelegen haben mag.

Das Manganin besteht aus etwa 84 Teilen Kupfer, 12 Teilen Mangan und 4 Teilen Nickel und wird von der Isabellenhütte in Dillenberg in stets gleicher Zusammensetzung geliefert. Der Manganzusatz bedingt den geringen Temperaturkoeffizienten, das Nickel eine Verringerung der Thermokraft. Die Widerstandsänderung mit der Temperatur ist nicht linear, sondern gewöhnlich ist bei ungefähr 30° ein Maximum des Widerstandes vorhanden. Ein dem Manganin ähnliches Material, Konstantan (60 Teile Kupfer und 40 Teile Nickel), besitzt zwar auch einen geringen Temperaturkoeffizienten und wird deshalb wohl auch mitunter für Normalwiderstände benutzt, hat aber eine so große Thermokraft gegen Kupfer (40 Mikrovolt pro Grad), daß es mit Vorteil zu Thermoelementen Verwendung findet. Daher eignet es sich für Präzisionswiderstände nicht besonders und findet zweckmäßig nur bei Ballastwiderständen Anwendung, da es einen sehr großen spezifischen Widerstand besitzt. Auch kann es eine ziemlich hohe Belastung ertragen. Aus der folgenden Tabelle ist der spezifische Widerstand einiger Materialien bei Zimmertemperatur zu ersehen.

Material	Widerstand eines Drahtes von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt
Kupfer	0,017 Ohm
Patentnickel . . .	0,33 „
Manganin	0,42 „
Konstantan . . .	0,49 „

Als sehr zweckmäßig hat es sich herausgestellt, das Manganin nach dem Aufwickeln auf die Rollen künstlich zu „altern", d. h. längere Zeit einer Temperatur von etwa 120° auszusetzen. Hierdurch werden die im Drahte vorhandenen Spannungen beseitigt, so daß die sonst anfänglich auftretenden stärkeren Änderungen des Widerstandes sehr verringert werden. Die jährlichen Änderungen guter Widerstände bleiben meist unterhalb eines Hunderttausendstel.

Widerstände von 0,1 Ohm aufwärts werden meist aus Draht gewickelt. Die niedrigeren Werte, welche bis etwa ein Hunderttausendstel Ohm heruntergehen, werden dagegen aus Manganinblech oder gegossenen Blöcken hergestellt. Die Büchsen werden so eingerichtet, daß sie in ein Bad (meist von Petroleum oder auch Paraffinöl) eingestellt werden können, damit sie durch die Stromwärme bei stärkerer Belastung nicht zu sehr erwärmt werden. Mitunter ist es auch noch nötig, das Petroleum durch Wasser zu kühlen, welches in Schlangenrohren hindurchströmt, wobei zweckmäßig das Petroleum durch einen Rührer in Bewegung gehalten wird.

---

[1]) K. FEUSSNER u. ST. LINDECK, Ztschr. f. Instrk. **9.** 233. 1889; **15.** 394. 1895; Wiss. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanst. **2.** 501. 1895. — K. FEUSSNER. Verhdl. d. Phys. Ges. Berlin **10.** 109. 1891, Edinburgh; Elektrot. Ztschr. **13.** 99. 1892. — ST. LINDECK, Rep. of the Brit. Ass., p. 139, 1892.

[2]) W. JAEGER u. ST. LINDECK, Ztschr. f. Instrk. **18.** 97. 1898; **26.** 15. 1906; Wied. Ann. **65.** 572. 1898.

Die von den elektrischen Firmen (Siemens & Halske, Hartmann & Braun, Keiser & Schmidt und dem rühmlich bekannten Spezialist für Widerstände: Otto Wolff, Berlin) hergestellten Normalwiderstände lehnen sich meist an die Form der in der Reichsanstalt ausgearbeiteten Modelle an.



Figur 145.

Die Konstruktion eines solchen Widerstandes zeigt nebenstehende Figur 145. Der Draht ist bifilar auf einen Messingzylinder aufgewickelt und mit an den Enden hart angelöteten Scheiben versehen, welche mit den Bügeln verschraubt und durch Löten verbunden sind. Die Bügel sind an einem Ebonitdeckel befestigt, an welchem außerdem die mit Löchern versehene Hülle sitzt, so daß das Petroleum den Zylinder völlig umspülen kann. Um die Widerstände in einem Petroleumbad zu montieren, werden die gut amalgamierten Enden[1]) der Bügel in mit Quecksilber gefüllte Kupfernäpfe eingehängt, die auf isolierenden Unterlagen befestigt sind. (Man kann statt dessen auch Paraffinnäpfe anwenden, wobei dann eine besondere Isolation nicht notwendig ist.) Der Ebonitdeckel der Büchse ist durchbohrt, so daß ein Thermometer in das Innere des Zylinders gebracht werden kann. Für viele Zwecke ist es vorteilhaft, besondere Klemmen an den Enden der Bügel anzubringen (Figur 146). Man ist dann nicht stets genötigt, die Enden der Büchsen zu amalgamieren und in Quecksilbernäpfe einzuhängen, sondern kann auch Drahtverbindungen herstellen und außerdem bequem Nebenschlüsse anlegen. Mitunter sind auch zur genauen Definition des Widerstandswertes der Büchsen die sogenannten Potentialklemmen nötig (vgl. p. 223). Kleinere Widerstände als 0,1 Ohm haben aus diesem Grunde meist besondere Potentialzuleitungen (siehe Figur 148 bis 150). Figur 146 zeigt die äußere Form einer mit Klemmen versehenen Büchse von 0,1 Ohm Widerstand von O. Wolff. Wenn keine Klemmen für



Figur 146.

[1]) Siehe Anm. 1, p. 192.

die Potentialabnahme vorhanden sind, müssen die Endflächen der Bügel gut amalgamiert sein und die ebenfalls gut amalgamierten Bodenflächen der Näpfe mit der ganzen Fläche berühren.[1]) Auch hängt dann der Widerstand in geringem Maße etwas von der Höhe ab, bis zu welcher die Näpfe mit Quecksilber angefüllt sind. Doch kommt der Widerstand der Bügelenden nur bei sehr genauen Messungen und bei kleinen Widerständen noch in Betracht.

Zur besseren Isolation sind die Drähte noch mit einer Schellacklösung getränkt; ebenso ist auf den Messingzylinder, auf welchen sie aufgewickelt sind, eine mit Schellack getränkte Seidenlage aufgebracht. Durch Untersuchungen im Bureau of Standards in Washington[2]) hat sich allerdings gezeigt, daß Schellack hygroskopisch ist und daß infolgedessen durch das Aufquellen desselben eine Widerstandsveränderung bei Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft eintritt, die bei größeren Widerstandswerten, besonders bei den in Widerstandskästen benutzten Spulen, nicht unerhebliche Beträge erreichen kann. Für Widerstände von 1 Ohm kommen indessen diese Änderungen kaum in Betracht. Es ist deshalb empfohlen worden, Präzisionswiderstände in einem Raume von konstanter Feuchtigkeit aufzubewahren.[3]) Auch hat man Büchsen konstruiert, welche hermetisch verschlossen und im Innern mit Petroleum oder Paraffinöl gefüllt sind; doch haben diese den Nachteil, daß sie nur langsam die Temperatur annehmen; daher muß die Temperatur sehr konstant gehalten werden, wodurch die Messung umständlicher wird. Ob viel durch die neue Konstruktion erreicht wird, ist außerdem noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Figur 147 zeigt eine andere Form der Widerstandsbüchse, wie sie in England von der Scientific Instrument Co. hergestellt wird. Diese Form ist besonders für den Gebrauch bei Wechselstrom geeignet, weil die Zuleitungen parallel liegen.[4])

Bei kleineren Widerständen muß man besondere Potentialzuleitungen anbringen, da dann der Widerstand der Bügel einen verhältnismäßig zu großen Wert annimmt. In der schematischen Figur 148, stellen P_1, P_2 die Potentialleitungen, S_1, S_2 die Stromzuleitungen, R den Widerstand selbst und V die Verzweigungsstellen dar. Der Widerstand rechnet dann von der Verzweigungsstelle der beiderlei Zuleitungen ab. Figur 149 zeigt eine Widerstandsbüchse von 0,01 Ohm Widerstand mit besonderen Potentialzuleitungen; die Bügel dienen zur Zuleitung des Stroms. Diese Widerstände kann man daher nicht derart hintereinander schalten, daß sich ihre Beträge addieren. Über den Gebrauch dieser Widerstände siehe unter „Widerstandsmessung".

Figur 150 stellt einen mit Öl zu füllenden Starkstromwiderstand von kleinem Betrage dar, der mit einem Rührer und Wasserkühlung versehen ist und der auch besondere Potentialklemmen besitzt. Mitunter werden solche für starke Ströme bestimmte Widerstände auch mit Paraffin gefüllt, das beim Schmelzen die in dem Widerstande entwickelte Wärme aufnimmt. Die Büchse nimmt also die Schmelztemperatur des Paraffins an und behält diese so lange bei, bis alles Paraffin geschmolzen ist (Siemens & Halske). Der Widerstand kann durch ein dickes Kupferstück kurz geschlossen und dadurch ausgeschaltet werden.

Verzweigungswiderstände. Für manche Zwecke (WHEATSTONEsche, THOMSONsche Brücke) sind sogenannte Verzweigungswiderstände sehr bequem. Außer den seitlichen Bügeln ist in diesem Falle noch eine Leitung vorhanden, welche zur Mitte des bifilar gewickelten Drahtes führt, so daß von dieser Zuleitung nach beiden Seiten hin der gleiche Widerstand vorhanden ist. Figur 151 zeigt einen

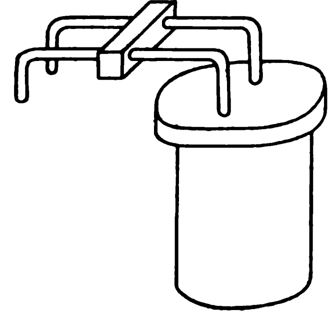
---

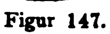
[1]) Siehe Anm. 1, p. 192.

[2]) ROSA u. BABCOCK, The Electrician **59.** 339. 1907 und **60.** 162. 1907, sowie Bull. Bur. of St. **4.** 121. 1907; vgl. auch W. JAEGER u. ST. LINDECK, The Electrician **59.** 626. 1907.

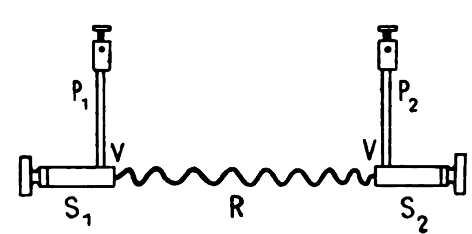
[3]) ST. LINDECK, Ztschr. f. Instrk. **28.** 229. 1908.

[4]) Über Widerstände, die speziell für Wechselstrommessungen bestimmt sind, vgl. den betreffenden Abschnitt, sowie ORLICH, Ztschr. f. Instrk. **29.** 241. 1909.

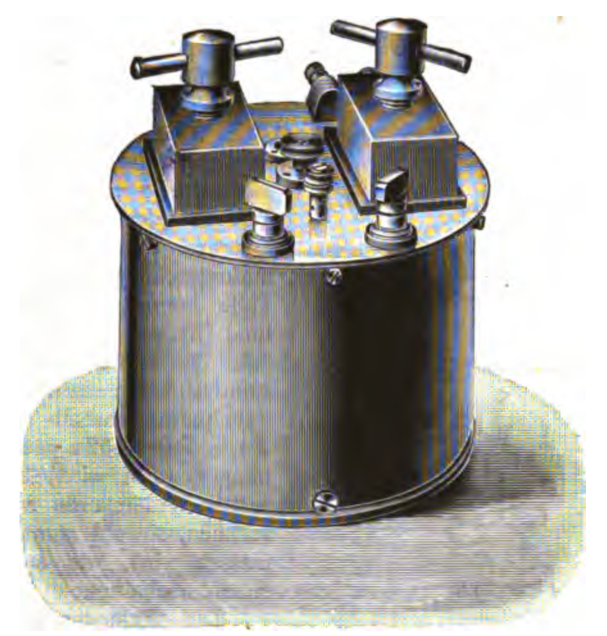




Figur 147.



Figur 148.



Figur 150.



Figur 149.

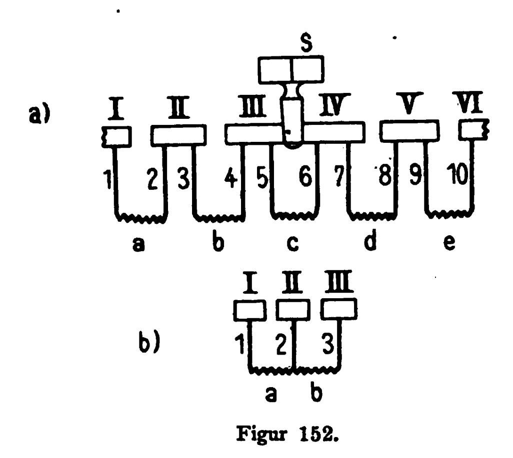


Figur 151.

solchen Widerstand von zweimal 100 Ohm (O. Wolf), welcher noch kleine Zusatzwiderstände von je 0,05 Ohm besitzt. Diese dienen dazu, um zwischen zwei Werten interpolieren zu können, sind aber im allgemeinen entbehrlich. (Näheres hierüber siehe unter „Widerstandsmessung".)

Widerstandskästen. — Sätze. Eine wichtige Rolle bei elektrischen Messungen spielen die Widerstandssätze, welche gewöhnlich in Kästen montiert sind. Die Widerstände sind entweder nach Art eines Gewichtssatzes angeordnet in der Folge 1, 1, 1, 2, 5, 10, 10, 20, 50 usw. oder 1, 2, 2, 5 usw. (Stöpselwiderstände) oder aber sie bestehen in jeder Dekade aus 9 bzw. 10 gleichen Widerständen (Dekaden- und Kurbelwiderstände). Alle Widerstände sind, wie Figur 152 zeigt, hintereinander verbunden, indem die Enden jedes Widerstandes *a*, *b*, *c* usw. zu Messingbacken *I*, *II*, *III* usw. geführt werden, die auf dem Deckel des Kastens angeordnet sind. Durch Stecken eines Stöpsels *S* kann der zwischen den betreffenden Backen befindliche Widerstand (*c*) ausgeschaltet werden. Auf diese Weise kann man die Widerstände wie einen Gewichtssatz beliebig kombinieren.

Bei der Anordnung nach Figur 152b haben zwei benachbarte Widerstände (*a* und *b*) eine gemeinsame Zuleitung (2). Die Widerstände haben daher nicht den gleichen Wert, wenn sie einzeln gemessen werden, wobei zu jedem Widerstande zwei Zuleitungen hinzukommen oder wenn sie hintereinandergeschaltet werden. Im letzteren Falle kommt die gemeinsame Zuleitung (2), wie die Figur zeigt, in Fortfall. Die Berücksichtigung dieses Umstandes bei genauen Messungen ist unbequem, weshalb neuerdings meist die in Figur 152a gezeichnete Anordnung gewählt wird, bei der stets zu jedem Widerstande zwei Zuleitungen rechnen, sowohl wenn er einzeln gemessen wird, wie auch bei Hintereinanderschaltung.



Figur 152.

Die Widerstandssätze werden in sehr verschiedener Weise ausgeführt. Manche sind derart eingerichtet, daß man sie möglichst vielseitig benutzen kann. Man gibt ihnen zu diesem Zwecke zwischen jeder Dekade einen Unterbrechungsstöpsel (Unendlichkeitsstöpsel), so daß jede Dekade auch für sich benutzt oder anderen Widerständen des Kastens parallel geschaltet werden kann. Sehr zweckmäßig ist es, wenn die Messingbacken noch besondere Löcher tragen, in welche man sogenannte **Abzweigstöpsel** einstecken kann. Dann ist die Verbindungsmöglichkeit noch eine mannigfaltigere. Auch ist es wünschenswert, daß die Backen noch Schrauben besitzen, wodurch die Eichung des Satzes erleichtert wird. Die Stöpsel sollen einen möglichst geringen Widerstand haben; sie müssen daher öfters gereinigt werden, was am besten durch Abwischen mit Petroleum geschieht. Ebenso sind auch die Stöpsellöcher öfter zu reinigen, wozu besondere Apparate vorhanden sind. Ein guter Stöpselkontakt soll nicht mehr als etwa $^1/_{20000}$ Ohm betragen.[1]

Neuerdings finden statt der Stöpsel auch für Präzisionssätze mehr und mehr **Kurbeln** Eingang. Man hat dann für jede Dekade eine Kurbel nötig. Wenn die Schleiffedern gut konstruiert sind und stets sauber gehalten werden, liefern die Kurbeln einen sehr gleichmäßigen Kontakt. Auch ist diese Anordnung mit dem Vorteil verbunden, daß stets die gleiche Anzahl von Kontaktwiderständen

[1]) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **60**. 383. 1897.

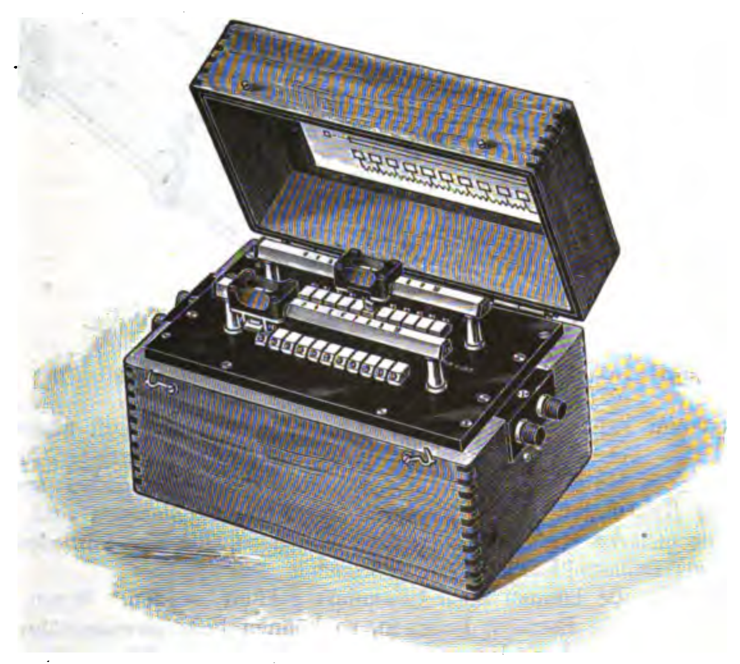
eingeschaltet ist, was bei den Stöpseln nicht der Fall ist. Einen solchen Widerstandskasten von O. Wolff, der von 0,1 bis 100 000 Ohm geht, zeigt Figur 153.

Die Stöpsel haben außerdem den Übelstand, daß sie sich leicht bei Temperaturänderungen lockern, ebenso, wenn andere Stöpsel gezogen oder gesteckt werden.



Figur 153.

Da zudem die Kurbelwiderstände wesentlich bequemer und übersichtlicher sind und da auch kaum ein Preisunterschied vorhanden ist, so dürfte es sich wohl empfehlen, die Stöpsel ganz zu verlassen und zu Kurbelkästen überzugehen, die ja auch sonst, z. B. bei Kompensationsapparaten, schon lange in Gebrauch sind.



Figur 154.

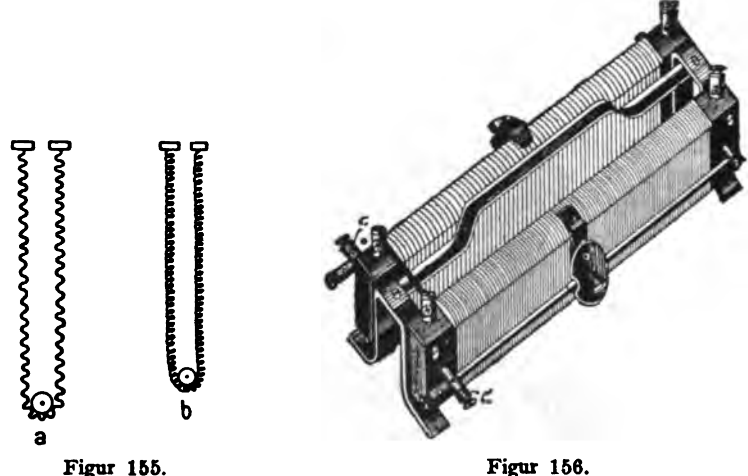
Statt der Kurbeln werden auch z. T. Schieber verwendet, wie bei dem Widerstandskasten Figur 154 der Land- und Seekabelwerke (Köln-Nippes).

Die Widerstandssätze werden gebaut bis 100000 Ohm und darüber. Große Widerstände sind häufig erforderlich, z. B. als Nebenschlüsse bei den Messungen. Die kleinen Widerstände — man geht bei den Widerstandssätzen bis auf 0,1 bzw. auch 0,05 Ohm herab — dienen nur zur Interpolation und können auf

größere Genauigkeit keinen Anspruch machen. Für genaue Messungen muß der Widerstandssatz nicht nur bei einer bestimmten Temperatur geeicht sein, sondern es müssen auch noch die Temperaturkoeffizienten der einzelnen Widerstände bekannt sein. Im allgemeinen wird man mit den Kästen keine größere Genauigkeit als etwa ein Zehntausendstel erreichen können, selbst wenn man die Temperatur in Rücksicht zieht. Auch ist die zeitliche Konstanz der Widerstände in den Kästen nicht so gut, wie bei den Einzelbüchsen. Dies ist schon dem Unterschiede der Konstruktion zuzuschreiben. Als Normalwiderstand für sehr genaue Messungen ist daher ein Widerstandssatz nicht zu benutzen; er ist auch nicht dafür bestimmt, vielmehr sollen hierzu Einzelwiderstände dienen.

Für Widerstände von sehr hohem Betrag (Million Ohm) können auch die nach dem Kundt'schen Verfahren hergestellten Widerstände dienen, die von Lindeck[1]) näher untersucht worden sind. Sie bestehen aus einer auf Glas eingebrannten Platinschicht, die durch Trennungslinien passend unterteilt ist.

Ballast- und Vorschaltwiderstände. Die Ballastwiderstände und Widerstandssätze unterscheiden sich von den vorstehend beschriebenen nur dadurch, daß sie weniger genau abgeglichen sind und auch mitunter bedeutende Abmessungen besitzen und mit besonderen Einrichtungen versehen sind, wenn sie für stärkere Ströme benutzt werden sollen.



Figur 155. Figur 156.

In letzterem Falle bestehen sie zweckmäßig aus in der Luft ausgespannten Bändern, die in Wellenform gebracht sind (*a*) oder aus spiralförmigen Drähten (*b*) (Figur 155). Als Material wird häufig wegen seines bedeutenden spezifischen Widerstandes Konstantan genommen (p. 196). Auch Glühlampen sind bei nicht zu großer Stromstärke und zu großen Ansprüchen an die Konstanz des Stromes mit Vorteil als Ballastwiderstände zu gebrauchen.

Die Widerstände können auch besonders gekühlt werden. Wenn keine zu großen Spannungen in Betracht kommen, so können beispielsweise röhrenförmige Widerstände Verwendung finden, die von Wasser aus der Wasserleitung durchflossen werden.

Figur 156 zeigt einen Regulierwiderstand mit Schiebekontakten von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen. Die Firma liefert neuerdings auch auf Metallröhren gewickelte Regulierwiderstände ähnlicher Art (Rheogött-Widerstände). Doch gehören diese Vorrichtungen mehr in das Gebiet der Elektrotechnik, wo man das Nötige darüber finden wird (vgl. Artikel XV, Bd. V).

---

[1]) St. Lindeck, Ztschr. f. Instrk. **24**. 145. 1904.

III. Meßmethoden.

Bei den Messungen für Gleichstrom handelt es sich um die Ermittelung eines Widerstandes, einer Spannung, Stromstärke, Elektrizitätsmenge, Energie oder Arbeit. Ferner gehört hierher noch die Messung der Kapazität und der Dielektrizitätskonstante, die aber meist mit Hülfe von Wechselstrommethoden ermittelt werden. Für alle diese Messungen stehen eine grosse Anzahl von Methoden zur Verfügung.

Aus den früher (p. 126) angegebenen Gründen erscheint es zweckmäßig, die Messungen mit dem Kompensationsapparate voranzustellen, da sehr verschiedenartige Messungen mit ihm ausgeführt werden können. Er findet sowohl bei den Widerstands-, Strom- wie bei den Spannungsmessungen Anwendung; auch dient er vielfach zu Eichungen anderer Apparate.

Eigentlich ist der Kompensationsapparat eine Apparatenzusammenstellung, wie es deren mehrere gibt, z. B. das SIEMENSsche Universalgalvanometer oder die Einrichtungen für die THOMSONbrücke usw.

A. Kompensationsapparat, Kompensator, Potentiometer.

Der unter diesen verschiedenen Namen bekannte Apparat besteht aus einer Kombination von Widerstandssätzen besonderer Einrichtung in Verbindung mit einem Galvanometer und einem Normalelement und ermöglicht es, daß man ohne wesentliche Rechnung, meist nur durch Multiplikation der abgelesenen Größen mit einer Zehnerpotenz, das gewünschte Resultat ermittelt. Für manche Messungen ist ein Normalelement nicht erforderlich.

Durch die Messungen mit dem Kompensationsapparat werden die elektrischen Größen auf die praktischen elektrischen Einheiten (vgl. Artikel Vc), nämlich auf den Normalwiderstand und das Normalelement zurückgeführt. Dadurch bildet er für viele Messungen die letzte wissenschaftliche Instanz und wird aus diesem Grunde auch zu den Eichungen der anderen Apparate, Amperemeter, Volt-, Wattmeter usw. benutzt.

Die Genauigkeitsgrenze, bis zu welcher man mit diesem Apparat gelangen kann, beträgt etwa ein Zehntausendstel, da im allgemeinen die Widerstände des Apparates nicht genauer bekannt sind. Etwas weiter kann man noch durch Berücksichtigung der Temperaturkoeffizienten der Widerstände kommen. Will man aber die etwa 1 bis 2 Hunderttausendstel betragende Genauigkeit der elektrischen Nomalien voll ausnutzen, so muß man andere Anordnungen treffen, welche später erörtert werden. (Siehe „Widerstandsmessung" usw.)

Der Kompensationsapparat ist als ein Spannungsmesser anzusehen; die übrigen Messungen werden mittelst des OHMschen Gesetzes ebenfalls auf eine Messung der Spannung zurückgeführt.

Die gewöhnliche Anwendungsweise des Kompensationsapparates besteht darin, daß man durch ihn einen Strom von rundem Betrage — z. B. von einem Milliampere — hindurchschickt, der mittelst des Normalelementes N abgeglichen wird (vgl. Figur 157).

Mittelst dieses Stromes wird die zu messende Spannung kompensiert (Verfahren von POGGENDORFF) [1]), so daß nun der abgelesene Widerstand bis auf eine Zehnerpotenz die gesuchte Spannung ergibt. Das Prinzip des Kompensationsapparats ist von FEUSSNER angegeben worden, der auch später noch verschiedene Verbesserungen an demselben angebracht hat. [2])

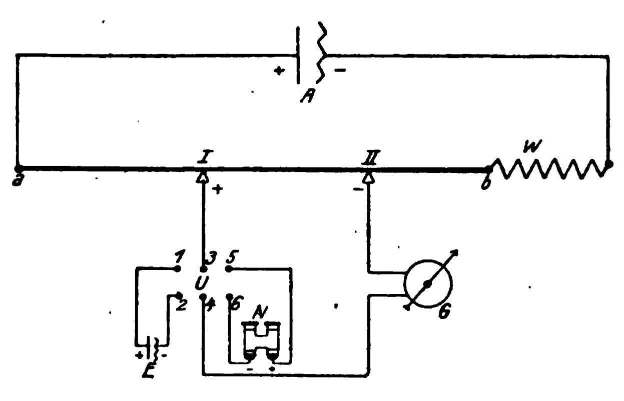
---

1) POGGENDORF, Pogg. Ann. 54. 161. 1841; später noch von ROSCHER, DU BOIS-RAIMOND, CLARK u. a. zum Teil abgeändert.

2) K. FEUSSNER, Ztschr. f. Instrk. 10. 113. 1890, vergleiche auch die zusammenfassende Mitteilung, Elektrot. Ztschr. 32. 187. 215. 1911.



In der einfachsten Form würde der Kompensator aus einem Schleifdraht bestehen, der mit einem Regulierwiderstand hintereinandergeschaltet ist und von einem Akkumulator *A* Strom erhält (Figur 157). Das eine Ende des Galvanometers *G* ist zu dem Kontakt *II* des Schleifdrahtes geführt, das andere Ende zu einem Umschalter *U*, dessen zweiter Pol 3 mit dem Kontakt *I* des Schleifdrahtes verbunden ist. Der Umschalter kann auf das Normalelement *N* oder auf die zu messende Spannung *E* geschaltet werden. Ist *N* ein Westonelement (vgl. Artikel V c) und will man z. B. einen Strom von 0,001 Ampere in dem Schleifdraht einstellen, so muß man zwischen *I* und *II* einen Widerstand von 1018,3 Ohm bringen und durch Regulieren mittelst des Ballastwiderstandes *W* das Galvanometer *G* stromlos machen. Dann ist die Spannung zwischen *I* und *II* so groß wie diejenige des Normalelementes (1,0183 Volt) und der Strom in dem Schleifdraht hat die gewünschte Stärke von einem tausendstel Ampere. Um mittelst dieser Einrichtung nunmehr die Spannung *E* zu messen, hat man nach Umlegen des Umschalters *U* (vgl. p. 192) die Kontakte I und II solange zu verschieben, bis das Galvanometer wiederum stromlos ist. Dann ergibt der jetzt zwischen *I* und *II* befindliche Widerstand nach Division mit 1000 die gesuchte Spannung. Durch Verschieben der Kontakte *I* und *II* wird, wie man sieht, die Stromstärke im Kompensator nicht verändert. Diese Einrichtung stellt nur das Prinzip des Kompensators dar; ein solcher Apparat hätte indessen nur eine geringe Genauigkeit; daher wird der Schleifdraht gewöhnlich durch einen Widerstandssatz ersetzt.



Figur 157.

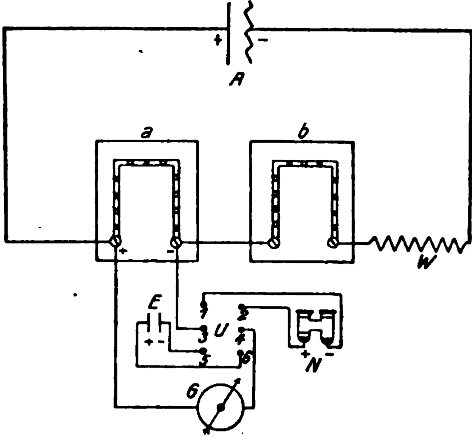
Hierdurch entsteht aber sofort eine gewisse Schwierigkeit, wenn man das Prinzip des unveränderlichen Meßstromes aufrecht erhalten will. Dieser unveränderliche Meßstrom bildet aber gerade den Fortschritt gegenüber den sonstigen Kompensationsmethoden, bei denen die Stromstärke bei jeder Einstellung geändert wird und berechnet werden muß. Wenn der Meßstrom keinen runden Betrag hat und von Fall zu Fall wechselt, anstatt daß man ihn mittelst des Normalelementes stets konstant erhält, so wird das Messen selbst unbequemer und unsicherer, besonders aber wird die Rechnung sehr umständlich.

Denkt man sich zwischen den Kontakten *I* und *II* einen Widerstand eingeschaltet, der einem Kasten entnommen ist und will man nun zu einer anderen Spannung übergehen, so muß man einen anderen Widerstand des Kastens zwischen die Kontakte einschalten. Hierdurch würde aber der Strom, welcher in diesem zur Kompensation dienenden Widerstand fließt, gleichfalls eine Änderung erfahren, wenn nicht zugleich der Regulierwiderstand *W* in einer ganz bestimmten Weise geändert würde. Zu *W* muß nämlich gerade soviel Widerstand zugeschaltet werden, wie zwischen *I* und *II* ausgeschaltet wird und umgekehrt. Man kann dies etwa in der Weise bewirken, daß zwei gleiche Widerstandskästen *a* und *b* hintereinandergeschaltet werden (Figur 158), von denen der eine sich zwischen den Kontakten *I*, *II* befindet, und daß die dem einen Kasten entnommenen Stöpsel an derselben Stelle in dem anderen eingesetzt werden und umgekehrt. In der Tat waren bei den ersten Kompensationsapparaten von Feussner in dieser Weise Widerstandskästen angeordnet. Doch hat man

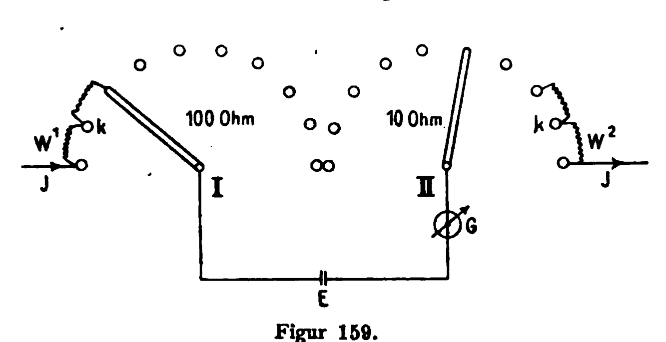
jetzt bequemere Apparate zur Verfügung, bei denen das gleichzeitige Einschalten und Ausschalten von Widerständen automatisch durch Kurbeln besorgt wird, so daß Irrtümer, die sonst leicht möglich waren, hierbei ausgeschlossen sind.

I. Kompensationsapparate mit Kurbeln.

Die zwei Schleifkontakte *I* und *II* der Figur 157 kann man ohne weiteres durch Kurbeln ersetzen, ohne daß besondere Vorrichtungen nötig wären. Figur 159 zeigt eine solche Anordnung. Die linke Kurbel *I* schleift z. B. über neun gleiche Widerstände von je 100 Ohm, die zu Kontakten *k* geführt sind, die rechte Kurbel *II* über neun Widerstände von 10 Ohm. Wie man sieht, schalten die Kurbeln, wie es verlangt wird, auf der einen Seite die Widerstände aus, die sie auf der anderen einschalten und die Stromstärke bleibt daher im Kompensationskreise unverändert. Solche Apparate würden aber nur eine Einstellung auf zwei Stellen ergeben.

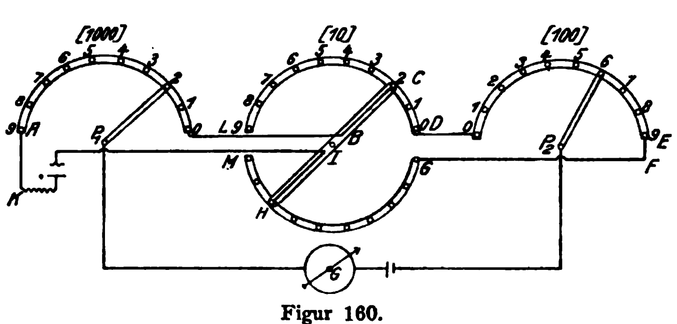


Figur 158.



Figur 159.

Eine größere Genauigkeit ist erst durch Anwendung mehrerer Kurbeln zu erreichen. Doch sieht man ohne weiteres, daß man das Prinzip der zwei Kurbeln nicht weiter fortsetzen kann. Nur für die beiden am Ende des Kompensationswiderstandes befindlichen Kurbeln ist das obige Prinzip anwendbar.



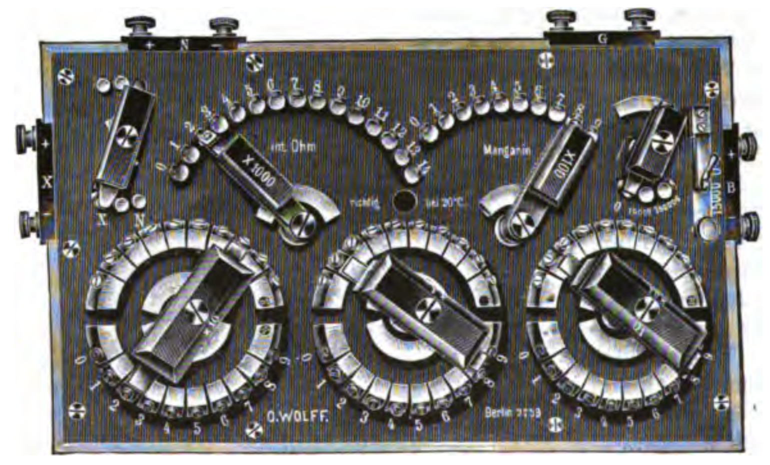
Figur 160.

Für die Gestaltung der Zwischenkurbeln gibt es nun verschiedene Methoden, die im folgenden gesondert behandelt werden mögen.

1. Kompensationsapparat von Feussner.[1]) Das Prinzip der Mittelkurbeln, wie es von Feussner angegeben wurde, und des ganzen Apparates ist aus Figur 160 ersichtlich und entspricht dem in Figur 158 angegebenen Prinzip. Die beiden Endkurbeln, die an den Punkten P_1 und P_2 anliegen, entsprechen den Dekaden von 1000 und 100 Ohm. Die Mittelkurbel ist doppelseitig ausgebildet und

[1]) Vgl. Anm. 2 auf p. 203.

bewirkt auf der einen Seite die Einschaltung, auf der anderen die Ausschaltung der Widerstände. Der Hauptstrom geht von der Stromquelle über K und den Punkt A der linken Dekade, durch sämtliche Widerstände dieses Satzes, vom Ende des Satzes nach dem oberen Hebel der Mitteldekade (Punkt B), von da nach dem gerade eingeschalteten Punkt C, durch den zwischen C und D liegenden Teil dieses Widerstandssatzes, dann durch die letzte Widerstandsdekade rechts nach E, von dort über F nach dem Punkte G und durch die Widerstände G-H des unteren Teiles der Mitteldekade, durch den Hebel derselben nach I und zurück zur Batterie. Der Kompensationswiderstand liegt zwischen den Punkten P_1 und P_2; in diesem Kreise ist in der Figur der Widerstand 2620 Ohm eingeschaltet. Wird nun die Mittelkurbel gedreht, so wird, wie man sieht, bei einer Drehung im Sinne des Uhrzeigers im oberen Widerstandssatz so viel Widerstand aus dem Kompensationskreise ausgeschaltet, wie im unteren Teil in dem Hauptstrome eingeschaltet wird. Der Gesamtwiderstand des Hauptstroms bleibt also ungeändert, so daß auch der Kompensationsstrom derselbe bleibt. Das Prinzip der Mittelkurbel kann man beliebig oft wiederholen. Meist nimmt man



Figur 161.

drei Doppelkurbeln der beschriebenen Art und zwei einfache Endkurbeln, so daß im ganzen fünf Kurbeln vorhanden sind, wodurch eine direkte Einstellung auf fünf Ziffern ermöglicht wird.

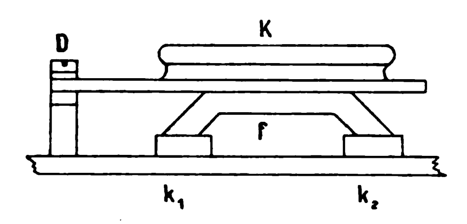
Der Apparat ist in der mannigfachsten Weise abgeändert worden und wird von O. Wolff in Berlin hergestellt. Auch andere Firmen haben dasselbe Prinzip, zum Teil mit gewissen Modifikationen und Vereinfachungen übernommen. Mitunter behilft man sich für geringere Genauigkeiten mit einer kleineren Zahl von Kurbeln und nimmt dann noch einen Schleifdraht zu Hilfe (siehe später).

Eine sehr gebräuchliche Form des Apparates in der Ausführung nach O. Wolff zeigt die Figur 161. Der Apparat besitzt 5 Hebel, von denen die beiden oberen (einfache Kurbeln) den Dekaden von 1000 und 100 Ohm, die unteren (Doppelkurbeln) denen von 10 Ohm, 1 und 0,1 Ohm entsprechen. An den beiden oberen Hebeln, welche den Punkten I, II der Figur 157 entsprechen, liegt das mit den Klemmen G des Apparates verbundene Galvanometer.

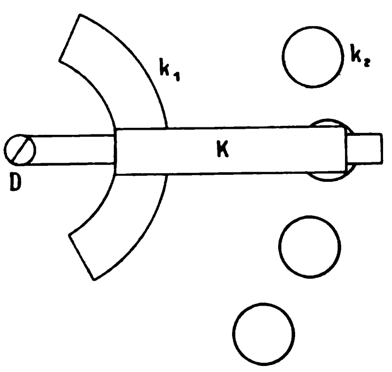
Mittelst des links oben befindlichen Umschalters kann das an den Klemmen N angelegte Normalelement oder die an X angelegte, zu messende Spannung eingeschaltet werden. Bei B wird die Batterie angeschlossen. Ferner ist noch ein Schlüssel für das Galvanometer vorhanden, der entweder dauernd oder nur kurz geschlossen werden kann (p. 195). Außerdem ist neben dem Schlüssel noch

eine Kurbel vorgesehen, mittelst welcher man verschiedene Ballastwiderstände in den Galvanometerkreis schalten kann, um zunächst die Einstellung mit geringerer Empfindlichkeit auszuführen. In den Stromkreis der Batterie wird noch ein Regulierwiderstand eingeschaltet, mittelst dessen man die Stromstärke auf den gewünschten Betrag bringt.

Die Kontakte, zwischen denen die einzelnen Widerstände liegen, sind mit Schrauben versehen, damit der Apparat bequem geeicht werden kann. Um stets gute Kontakte zu haben, empfiehlt es sich, die Schleiffedern und Kontakte öfter mit Petroleum zu reinigen und mit feinem Öle zu versehen. Bei guter Behandlung haben die Kontakte allein zusammengenommen etwa einen Widerstand von etwa 0,01 Ohm. Dieser Widerstand ist also bei Nullstellung aller Kurbeln noch vorhanden und muß bei kleinen Kompensationswiderständen berücksichtigt werden.



Figur 162.



Figur 163.

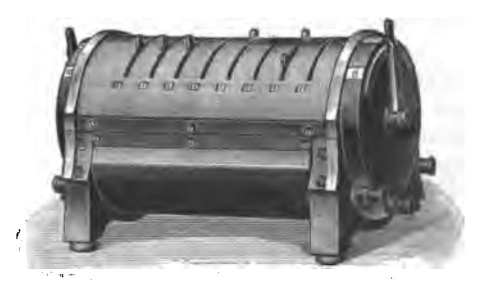
Eine gute Konstruktion der Schleiffedern ist sehr wichtig, da nur die Endkurbeln bei kompensierter Spannung stromlos sind, während durch die Doppelkurbeln auch bei kompensierter Spannung Strom fließt, wie man aus der Figur 160 entnehmen kann. Die Zuleitung darf daher nicht durch die Achse der Kurbeln erfolgen, weil diese Verbindung zu unzuverlässig ist. Deshalb sind die Schleiffedern in der aus den Figuren 162 und 163 ersichtlichen Weise angeordnet. Sie schleifen außer auf den Kontaktklötzen k_2 noch auf einem halbkreisförmigen Ringe k_1, der in der Nähe der Achse angebracht ist und zu welchem der Strom zugeführt wird. Die Federn f bestehen aus mehreren Kupferlamellen und sind schräg abgeschnitten, so daß sie die Kontakte in einer größeren Fläche bestreichen. Dadurch, daß die Federn an der Kurbel beweglich gelagert sind, wird der Druck gleichmäßig zwischen k_1 und k_2 verteilt und der Druck auf die Kontaktfläche ist stets nahe der gleiche.

Wünschenswert ist es auch, daß an den Kurbeln Einschnappvorrichtungen (Raste) vorhanden sind, wie es bei den neueren Apparaten meist der Fall ist. Dadurch wird verhütet, daß die Kurbel zwischen zwei Kontakten stehen bleibt.

Der beschriebene Apparat kann auch als gewöhnlicher Kurbelrheostat benutzt werden, wenn die Klemmen G kurz verbunden werden. Deshalb wird er auch mitunter mit einer Einrichtung für die WHEATSTONEsche Brücke zusammengebaut (s. diese).

Der für 600 Mark von Wolff gelieferte Apparat wird auf Antrag von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft.

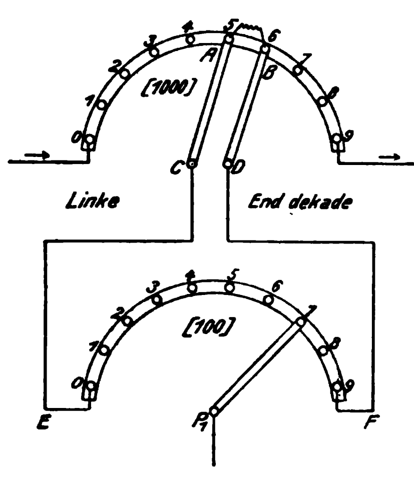
Die neueste Form des FEUSSNERschen Kompensationsapparates zeigt Figur 164. Die Schleifkurbeln sind bei



Figur 164.

diesem Kompensator vertikal angeordnet und besitzen gleichfalls Raste. Näheres hierüber siehe in der zitierten Mitteilung von FEUSSNER. Dieser Apparat wird von der Firma Siemens & Halske zum Preise von 1050 Mark geliefert.

2. Kompensationsapparat von Siemens & Halske, nach Raps. Ein anderes Prinzip für die Doppelkurbeln ist bei dem von RAPS[1]) angegebenen Weg benutzt worden. Doch ist es hierbei nur möglich, noch zwei weitere Dekaden außer den Enddekaden nach dem eigentlichen Kompensationsprinzipe zu gewinnen; bei der 5. Dekade bleibt der Meßstrom nicht völlig ungeändert. Dieser Umstand ist für genaue Messungen entschieden als ein Nachteil anzusehen; auch kann der Apparat nicht als Kurbelrheostat gebraucht werden, wie es bei dem erst beschriebenen Apparat der Fall war.



Figur 165.

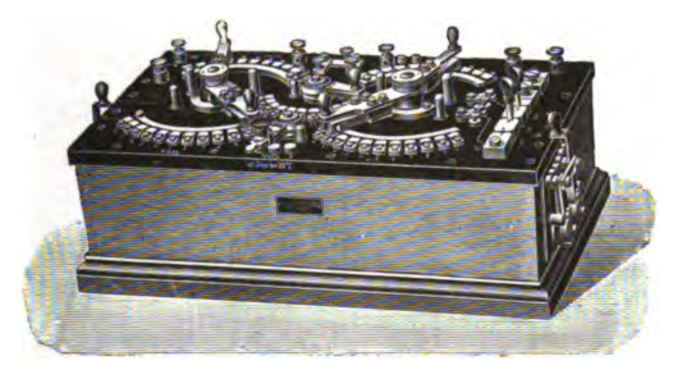
Die Mitteldekaden werden bei dem RAPSschen Kompensator dadurch gewonnen, daß an die Enddekaden (von je 1000 und je 10 Ohm) in der aus Figur 165 ersichtlichen Weise Nebenschlüsse gelegt werden. In der Zeichnung sei AB ein Widerstand von 1000 Ohm aus der linken Dekade (Figur 159); zu diesem wird mittelst des Doppelhebels AC, BD ein Nebenschluß aus neun hintereinander verbundenen Widerständen von ebenfalls je 1000 Ohm gelegt. Auf den Kontakten dieser Nebenschlußdekade schleift der Hebel P_1, der den einen Endpunkt der zu kompensierenden Spannung darstellt (I, Figur 159). Da der Hebel P_1 infolge der Kompensation stromlos ist, so bleibt der im Kompensationsapparat fließende Hauptstrom stets unverändert. Die der jeweiligen Stellung von P_1 entsprechende Spannung ergibt sich aus der folgenden Überlegung. Ist der Spannungsabfall an einem Widerstande von 1000 Ohm der Dekade I gleich e, so ist nach dem OHMschen Gesetz, wenn die Dekade II als Nebenschluß eingeschaltet wird, ein Spannungsabfall von: $e \cdot \frac{9000}{1000 + 9000} = 0{,}9\,e$ zwischen den Punkten E, F bzw. A, B vorhanden. Steht also der Hebel P_1 auf 1, 2 usw., so herrschen an diesen Punkten die Spannungen $0{,}1\,e$, $0{,}2\,e$ usw. Mit anderen Worten, die Dekade II ist diejenige für 100 Ohm. In gleicher Weise erhält man aus der rechten Enddekade von je 10 Ohm eine abgezweigte Dekade von 1 Ohm. Die fünfte Dekade, welche die Zehntel enthält, schaltet diese dem Gesamtwiderstande des Kompensationsapparates zu und verändert somit die Meßstromstärke. Der dadurch verursachte Fehler kann bei dem Gesamtwiderstand des Apparates von 11000 Ohm im Maximum $^1/_2$ Promille betragen, falls die Abgleichung der Stromstärke vorgenommen wird, wenn der Hebel der Zehnteldekade auf 0,5 Ohm steht. Der in Figur 166 abgebildete Kompensator von Siemens & Halske ist speziell für den Gebrauch mit dem WESTONschen Element mit ungesättigter Lösung (Artikel Vc) eingerichtet, das von der Temperatur fast völlig unabhängig ist. Er besitzt deshalb feste Widerstände von 10187, 1018,7 und 101,9 Ohm zur Kompensation gegen die Spannung des Normalelementes, um die Stromstärken von 0,0001, 0,001 und 0,01 Ampere einzustellen. Ein Umschalter (rechts) ermöglicht entweder die Einstellung auf diese festen Widerstände (Kontakt N) oder auf die zu messende Spannung (Kontakt X). Bei der Kontrolle des Hauptstromes

[1]) A. RAPS, Ztschr. f. Instrk. 15. 215. 1895.

braucht man also die Kurbeln des Apparates nicht zu verstellen. Bei Anwendung des internationalen WESTONschen Elementes sind die festen Widerstände etwas zu hoch (Artikel V c). Um den Hauptstrom auch mit anderen Normalelementen messen zu können, ist auf dem Deckel noch ein weiterer Umschalter angebracht, der durch Verschrauben eingestellt wird und durch den das Normalelement in den Kompensationskreis eingeschaltet wird. Dies könnte auch durch einen außerhalb des Apparates befindlichen Umschalter bewirkt werden.

Zum bequemen Übergang von niederer auf hohe Spannung bedient man sich des auf der linken Seite des Apparates angebrachten Schalters. Dieser bewirkt, daß die an den Klemmen X angelegte, zu messende Spannung zur Hauptbatterie wird und daß die sonst bei H angelegte Hilfsbatterie ausgeschaltet wird. Der Strom wird dann durch Vorschaltwiderstände so reguliert, daß an einem der festen Widerstände das Normalelement kompensiert wird. Der in den Stromkreis eingeschaltete Gesamtwiderstand ergibt bis auf die entsprechende Zehnerpotenz die gesuchte Spannung.

Der Apparat wird von der angegebenen Firma zum Preise von 695 Mark geliefert.



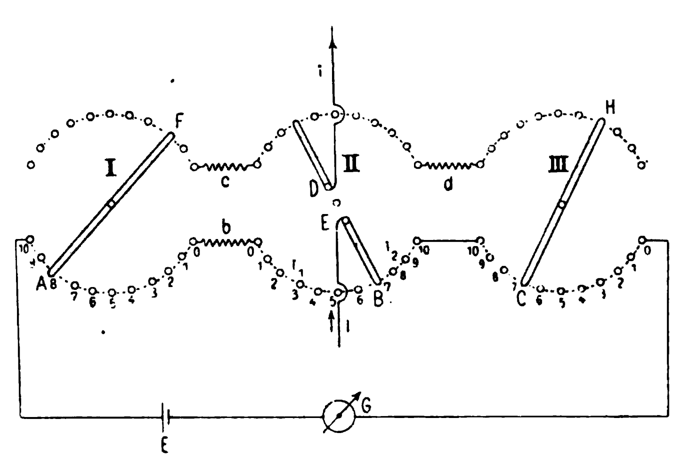
Figur 166.

3. Thermokraftfreier Kompensationsapparat mit kleinem Widerstande und konstanter Galvanometerempfindlichkeit. Für viele Messungen (z. B. bei Arbeiten mit Thermoelementen oder mit Widerstandsthermometern usw.) ist es sehr erwünscht, Kompensationsapparate von kleinem Widerstande zu verwenden, die dann auch zweckmäßig mit den entsprechenden Galvanometern verbunden werden. Hierdurch wird die Meßgenauigkeit erheblich erhöht, so daß die Herstellung solcher Kompensatoren ein sehr erwünschte Bereicherung der Meßmittel darstellt (vgl. hierüber auch unter „Empfindlichkeit der Messung mit dem Kompensator). Es sind deshalb auch mehrfach schon solche Apparate konstruiert worden, von denen hier derjenige von DIESSELHORST Platz finden möge, der andere Prinzipien verwendet, als vorstehend beschrieben worden sind.

DIESSELHORST hat es für die Messung kleiner Potentialunterschiede mit Recht als notwendig oder mindestens sehr erwünscht bezeichnet, daß in dem Meßzweige, in welchem sich das Galvanometer befindet, Kurbelkontakte vermieden werden, da diese durch Thermokräfte und Übergangswiderstände Veranlassung zu Fehlern geben können. Er hat daher die von HAUSRATH und von WHITE angegebenen Kompensationsmethoden zur Konstruktion „Thermokraftfreier Kompensationsapparate“ benutzt.[1])

[1]) H. HAUSRATH, Ann. d. Phys. **17**. 735. 1905; Ztschr. f. Instrk. **27**. 309. 1907. — H. DIESSELHORST, Ztschr. f. Instrk. **26**. 297. 1906; **28**. 1. 1908. — W. P. WHITHE, Ztschr. f. Instrk. **27**. 210. 1907; Phys. Rev. **25**. 334. 1907.

Die von HAUSRATH zuerst angegebene Methode, welche bei den verschiedenen von DIESSELHORST konstruierten Modellen Anwendung gefunden hat, besteht im wesentlichen darin, den Hauptstrom zunächst im Verhältnisse 1:10 zu verzweigen und dann die Kompensationsspannung von zwei festliegenden Punkten der verschiedenen Zweige abzunehmen. Man erhält auf diese Weise ohne weiteres einen Apparat mit drei Kurbeln (Figur 167). Die Kurbeln, welche bei diesem Apparate den Meßstrom führen, schalten auf der einen Seite des Stromkreises den gleichen Widerstand zu, den sie auf der anderen ausschalten; es sind Doppelkurbeln, ähnlich wie die früher beschriebenen. Die mittlere Dekade besteht aus 11 Stücken von je ein Ohm[1], die beiden seitlichen aus 10 Stücken von je 0,11 Ohm. Die Zusatzwiderstände b, c, d sind so gewählt, daß die Stromstärke im linken Kreise 10mal so groß ist, wie im rechten (z. B. $b = 0{,}11$, $c = 80$, $d = 910$ Ohm). Der Strom wird an den Stellen E und D der Mittelkurbel (II) zugeführt und verteilt sich in die beiden im Verhältnisse 10:1 stehenden Kreise i_1 und i_2, nämlich einerseits von E über B, A, F nach D, andererseits über B, C, H nach D. Der zwischen den Punkten E und D liegende Widerstand



Figur 167.

ändert sich also nicht mit der Stellung der Kurbeln. Eine einfache Überlegung ergibt den Potentialunterschied e zwischen den Punkten A und C, an welchen die zu messende Spannung angelegt wird. Wenn nämlich x_1, x_2, x_3 die Einstellung der Kurbeln II, I, III, und i die Stärke des Hauptstromes ($= i_1 + i_2$) bedeutet, so ist:

$$e = i(x_1 + 0{,}1\,x_2 + 0{,}01\,x_3) \quad . \qquad (97)$$

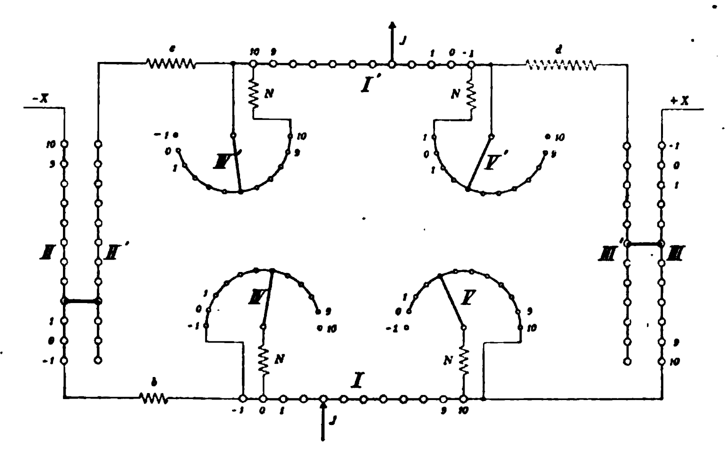
Im vorliegenden Falle ist $x_1 = 8$, $x_2 = 7$, $x_3 = 7$, also die Einstellung 8,77 und $e = 8{,}77\,i$.

Auf diese Weise erhält man also mit verhältnismäßig wenig Widerständen drei Dekaden, welche den oben angegebenen Bedingungen entsprechen. Von Vorteil ist der Umstand, daß sich der Widerstand in dem Stromkreis des Galvanometers bei den verschiedenen Stellungen der Kurbeln nur wenig ändert, so dass man die Ausschläge des Galvanometers bequem zur Interpolative benutzen kann. Bei Verwendung von Drehspulgalvanometern ist dieser Umstand auch deshalb wertvoll, da man dann stets im aperiodischem Grenzfall arbeiten kann.

[1]) In der Figur sind versehentlich nur 10 Stück gezeichnet; der 11te Widerstand liegt zwischen b und dem Kontakt 0 und entspricht dem „Minus-Eins-Kontakt", der bei der Anordnung nach Figur 168 näher erläutert ist.

Ein etwa vorhandener Nullpunktsfehler des Kompensators kann dadurch berücksichtigt werden, daß man den Ausschlag des ohne elektromotorische Gegenkraft (*E*, Figur 167) angelegten Galvanometers mißt, wenn alle Kurbeln auf Null stehen und den entsprechenden Wert von den Einstellungen abzieht.

Um noch weitere Dekaden zu ermöglichen, werden zwei Abzweigungen unter Benutzung der von Diesselhorst und von White angegebenen Nebenschlußdekaden hergestellt. Einen nach diesen Prinzipien konstruierten Apparat mit fünf Kurbeln nach Diesselhorst zeigt Figur 168. Die Kurbeln *I*, *I'*, *II*, *II'* usw. muß man sich derart gekuppelt denken, daß die eine so viel Widerstand einschaltet, als die andere ausschaltet und umgekehrt. Sie sind alle als Drehdoppelkurbeln gedacht. Die Doppelkurbeln *I*, *II*, *III* entsprechen den ebenso bezeichneten Kurbeln der Figur 167. Die Doppelkurbeln *IV* und *V* sind die Nebenschlußkurbeln nach White und entsprechen den Dekaden von $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ Ohm, während die Kurbeln *I*, *II*, *III* den Dekaden von 1, 0,1 und 0,01 Ohm entsprechen. Bezüglich der verwendeten Widerstände sind die Dekaden *II* und *III*, sowie *IV* und *V* ganz gleich. Bei allen Dekaden ist noch eine „— 1-Stellung" (der Kontakt — 1) hinzugefügt, durch den sich jederzeit kontrollieren läßt, ob die einzelnen Dekaden im richtigen Verhältnisse stehen.



Figur 168.

Stellt man nämlich eine Dekade auf — 1 und die folgende auf 10, so müssen sich die beiden Einstellungen in ihrer Wirkung aufheben. Auch bei der Messung selbst ist diese Stellung mitunter vorteilhaft zu verwenden.

Die erste Dekade hat deshalb 11 Widerstände von 1 Ohm, die zweite und dritte je 11 von 0,11 Ohm (wie die drei Dekaden in Figur 167). Die Widerstände der Dekaden *IV* und *V'* sind so zu berechnen, daß bei der Einstellung a ($= 1, 2, \ldots$) der Kurbel ein Gesamtwiderstand (bestehend aus 1 Ohm mit Nebenschluß) von $0{,}989 + 0{,}0011\,a$ Ohm entsteht, diejenigen der Dekaden *IV'* und *V* (wegen der umgekehrten Bezifferung) in der Weise, daß der Gesamtwiderstand $0{,}9989 - 0{,}0011\,a$ Ohm beträgt. Der Widerstand N hat daher 81,64 Ohm und zwischen den Kontaktklötzen —1 bis 10 bzw. 10 bis —1 liegen die Werte 8,264, 10,101, 12,626, 16,234, 21,645, 30,30, 45,41, 75,80, 151,51, 454,54, ∞ Ohm. Der Widerstand b muß den Wert 0,111 Ohm haben; wenn dann noch die Widerstände d und c so abgeglichen sind, daß die Bedingung:

$$d = 10\,c + 118{,}9 \text{ Ohm}$$

erfüllt ist, ergeben die an den Kurbeln *I*, *II*, *III*, *IV*, *V* abgelesenen Einstellungen nach Multiplikation mit der Gesamtstromstärke die an den Punkten $+x$

und $-x$ angelegte Spannung. Bezeichnen wieder x_1, x_2, x_3 usw. die Einstellungen der Kurbeln und i die Gesamtstromstärke im Kompensator, so ist also die zu messende Spannung

$$e = i\,(x_1 + 0{,}1\,x_2 + 0{,}01\,x_3 + 0{,}001\,x_4 + 0{,}0001\,x_5).$$

Die Größe von c und d ist abgesehen von der obigen Beziehung beliebig. Macht man z. B. $c = 85{,}69$ und $d = 975{,}8$ Ohm, so wird der Widerstand des die Dekade *II* enthaltenden Stromkreises gleich 99 und die andere Hälfte gleich 990 Ohm, der Gesamtwiderstand R also 90 Ohm. Die genaue Abgleichung der Widerstände b, c und d kann im fertigen Apparat erfolgen.

Der Gesamtwiderstand im Kompensationskreis ist nahe gleich 14,35 Ohm oder genauer gleich $14{,}35 - \frac{x_1^{\,2}}{R+B}$ Ohm, wenn B den Ballastwiderstand bedeutet. Wird der Kompensator z. B. mit einem Akkumulator und 0,001 Ampere benutzt, so ist $B + R$ gleich 2000 Ohm.



Figur 169.

Zu beachten ist daher unter Umständen die Widerstandsänderung im Kompensationskreis, die bei einem kleinen Ballastwiderstande im Hauptstromkreise auftreten kann. Benutzt man z. B. den Apparat mit 0,01 Ampere bei Anwendung eines Akkumulators, so beträgt die durch den Ballastwiderstand entstehende Widerstandsänderung des Kompensationskreises ca. $1\,^0/_0$. Durch Anwendung höherer Betriebsspannung und entsprechend größeren Ballastwiderstandes kann man diese Änderung verkleinern, falls es nötig erscheinen sollte.

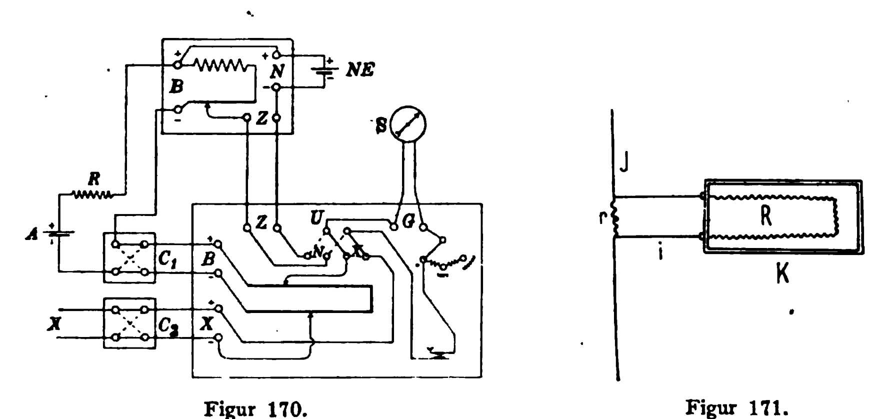
Wenn die beiden Zweigströme nicht genau im Verhältnis 1 : 10 abgeglichen sind, so hängt der dadurch für die Kompensationsspannung entstehende Fehler nicht von der Einstellung der Dekade *I*, und in nur sehr geringem Maße von derjenigen der Kurbeln *II* und *III* ab. Wegen der Bestimmung der einzelnen Fehler und der Eichung des Apparates muß auf die Veröffentlichung verwiesen werden.

Der von O. Wolff (Berlin) zum Preise von 750 zu beziehende Apparat ist in Figur 169 von oben gesehen dargestellt und besitzt die gleichen Umschalter und Schlüssel, wie die früher beschriebenen Kompensatoren.

Ein großer Vorteil dieses Apparates besteht, wie erwähnt, darin, daß der Widerstand des Kompensationskreises hier nahe konstant bleibt, so daß man auch bequem die letzten Dezimalen durch Ausschläge des Galvanometers bestimmen kann.

Um die Stromstärke im Apparat mit Hilfe eines Normalelementes einstellen zu können, braucht man natürlich noch Hilfswiderstände, die dem Kompensator vorgeschaltet werden. Man kann den Meßstrom zu 0,01, 0,001 Ampere oder zu einem noch geringeren Betrag wählen und auf diese Weise noch sehr kleine Spannungen messen.

In Figur 170 ist der Kompensator in Verbindung mit den Nebenapparaten dargestellt. In dem rechts unten gezeichneten Kompensator sind die Kompensationswiderstände durch Schleifdrähte angegeben; die Klemmen tragen dieselbe Bezeichnung wie in Figur 169. Ebenso sind auch Schlüssel und Umschalter eingezeichnet. An die Klemme G wird das Galvanometer S angeschlossen, an die Klemme B und X zunächst die Stromwender C_1 und C_2. An C_2 wird die zu messende Spannung X angelegt, C_1 führt über die Stromquelle A und den Regulierwiderstand R zu dem Widerstand, an dem das Normalelement NE kompensiert werden soll (101,83; 1018,3 usw. Ohm). Diese Widerstände sind hier in einem besonderen Zusatzkasten enthalten, der die Klemmen B, N und Z



Figur 170. Figur 171.

besitzt, welche in der aus der Figur ersichtlichen Weise verbunden werden. Zur Messung des Normalelements, bzw. Einstellung des Meßstroms wird der Umschalter U auf N gestellt, zur Messung von X auf den Kontakt X.

Es sei noch bemerkt, daß man auch mit den früher beschriebenen Kompensatoren von hohem Widerstand sehr kleine Spannungen messen kann, wenn man den Kompensator in Nebenschluß zu einem anderen Widerstandskasten legt; doch ist diese Methode viel weniger günstig bezüglich der Meßempfindlichkeit (siehe später). Ist der Gesamtwiderstand des Kompensators K gleich R (Figur 171), und soll der Strom i in demselben auf den n-ten Teil desjenigen im Hauptstromkreis (J) gebracht werden, der seinerseits mittelst eines Normalelementes eingestellt sein möge, so muß der Widerstand r, von dem abgezweigt wird, die Größe:

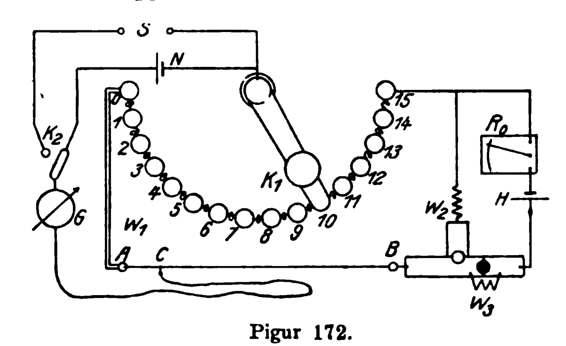
$$r = \frac{R}{n-1} \qquad (98)$$

haben.

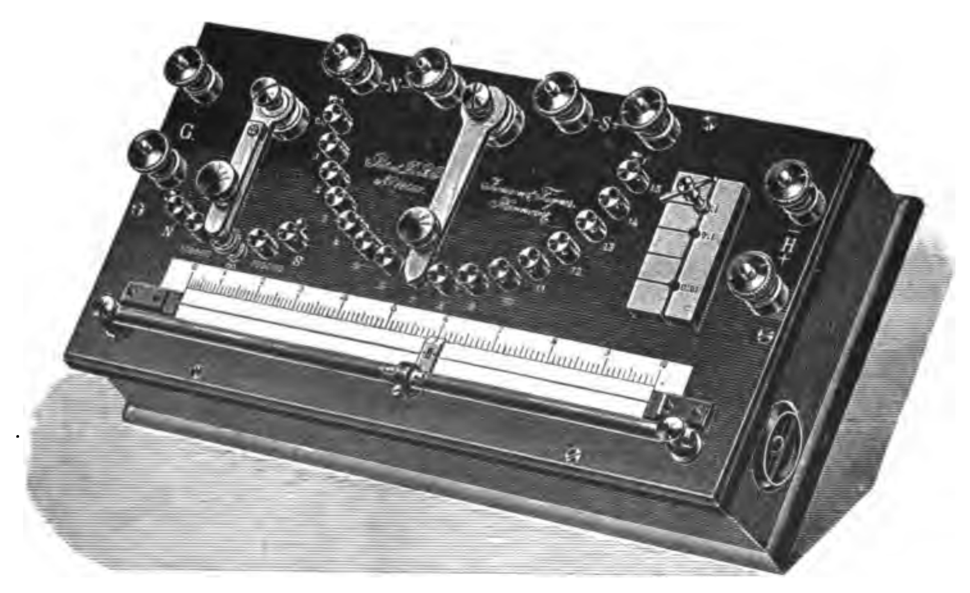
4. Sonstige Kompensationsapparate. Alle Kompensationsapparate, deren es noch eine große Menge gibt, benutzen die im vorstehenden erwähnten Prinzipien in derselben oder etwas abgeänderter Form. Fast alle bedeutenden Firmen, welche elektrische Meßinstrumente herstellen, wie Hartmann & Braun u. a., liefern auch Kompensationsapparate. Es ist nicht möglich, hier einigermaßen erschöpfend

die vielerlei Abänderungen der verschiedenen Formen zu behandeln. Wie schon erwähnt, hat man zum Teil wieder auf den Schleifdraht zurückgegriffen, um den Apparat zu vereinfachen und billiger zu gestalten.

Wenn auch die Genauigkeit der mit abgeglichenen Widerständen versehenen Apparaten bei diesem Verfahren nicht erreicht wird, so dürften doch solche Apparate in vielen Fällen ausreichend sein. Erwähnt seien beispielsweise die von Rud. Franke in Hannover [1]) angegebenen, für manche Messungen bequemen Kompensatoren, bei denen ein Schleifdraht am einen Ende der Kompensation an Stelle des Hebels beibehalten ist, wie aus der Schaltungsskizze Figur 172 hervorgeht, welche dem Kompensator in älterer Ausführungsform nach Figur 173 entspricht. Das an den Klemmen G (Figur 173) angeschlossene Galvanometer kann mittelst der Kurbel K_2 (Figur 172) an die zu messende Spannung S oder das Normalelement N angeschaltet werden, die andererseits mit der Kurbel K_1 verbunden sind. Bei H wird die Stromquelle und der Regulierwiderstand angelegt. Der Nebenschluß W_2 und Vorschaltwiderstand W_3 kommen in Anwendung zur Messung kleiner Spannungen. Neuerdings werden die Apparate mit Gleitkontakten hergestellt und von den Land- und Seekabelwerken in Cöln (Nippes) zum Preise von 140 Mark geliefert (s. Figur 174).



Figur 172.



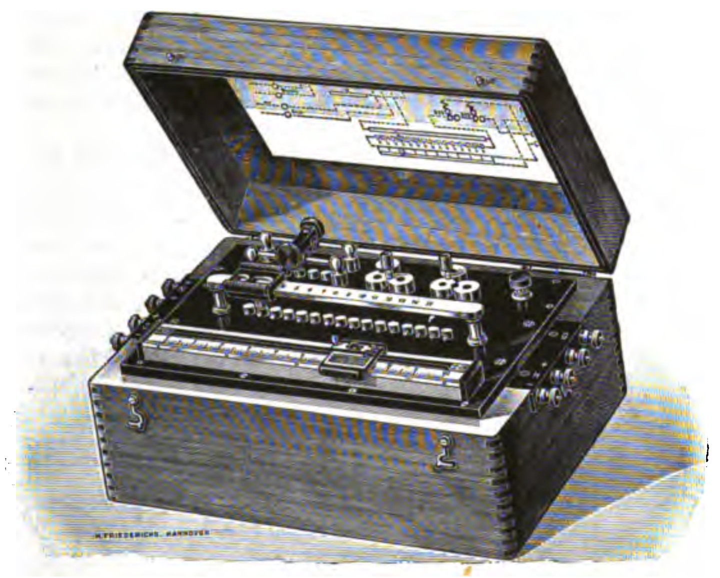
Figur 173.

II. Anwendung des Kompensationsapparates.

Der Kompensator ist ein stromloser Spannungsmesser und teilt diese Eigenschaft mit dem Elektrometer. Infolge seiner Kombination mit dem Normal-

[1]) R. FRANKE, Elektrot. Ztschr. 18. 318. 1897.

elemente repräsentiert er aber auch oder kann repräsentieren einen Spannungsmesser in internationalem Maße. Diese beiden Eigenschaften machen ihn zu einem wertvollen Hilfsmittel der elektrischen Meßtechnik. Außerdem läßt sich eine sehr weitgehende Genauigkeit mit ihm erzielen. Die übrigen Anwendungsmöglichkeiten des Kompensators zur Messung der Stromstärke, des Widerstandes, der Energie ergeben sich ohne weiteres aus seiner Eigenschaft als Spannungsmesser, weshalb diese Verwendungsweise zunächst behandelt werden möge.



Figur 174.

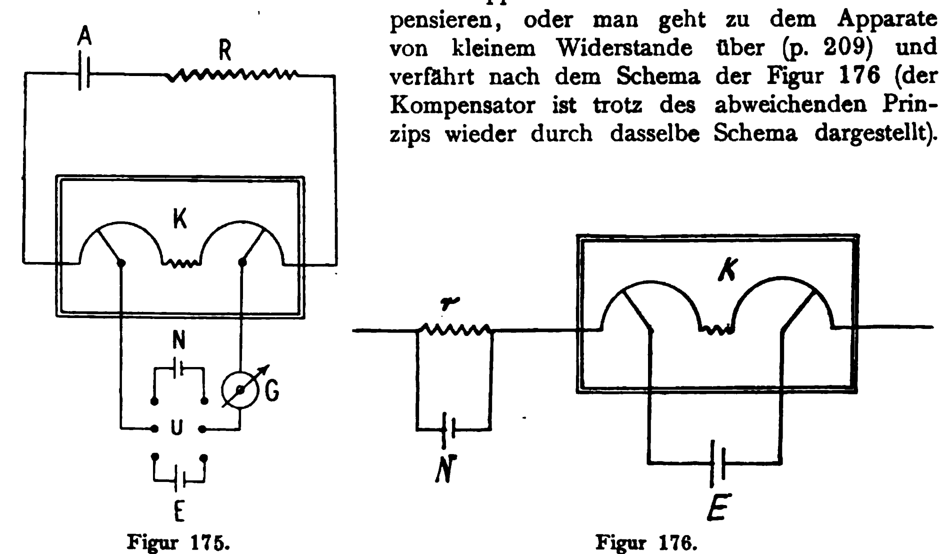
1. Spannungsmessung mit dem Kompensator. a) Ohne Normalelement. Zunächst kann der Apparat zur relativen Spannungsmessung ohne Anwendung eines Normalelementes benutzt werden, indem man einen Strom von passender Stärke, der aber im übrigen nicht bekannt zu sein braucht, verwendet. Wenn es sich um genaue Messungen handelt, wird man diese Stromstärke so wählen, daß die größere Spannung durch die höchsten zur Verfügung stehenden Widerstände kompensiert wird. Andererseits darf auch die angewendete Stromstärke die Widerstände nicht zu sehr belasten. Beispiel. Hat man z. B. eine Spannung von etwa 10 Volt mit einer kleineren, beispielsweise 0,1 Volt zu vergleichen, ohne daß es auf den Absolutwert der Spannungen ankommt, so kann man einen Kompensator von ca. 10000 Ohm verwenden, durch den man rund 0,001 Ampere schickt. Dann wird die Spannung von 10 Volt an etwa 10000 Ohm, diejenige von 0,1 Volt an etwa 100 Ohm kompensiert. Das Verhältnis der abgelesenen Widerstände liefert dasjenige der Spannungen. Mit mehr als 0,01 Ampere (entsprechend 100 Volt) wird man den Kompensationsapparat nicht gern belasten. Für die Messung der kleineren der beiden Spannungen stehen in dem angegebenen Beispiel nur zwei bis drei Kurbeln zur Verfügung; wie man sieht, wird daher die Messung um so ungenauer, je ungleicher das Verhältnis der Spannungen ist, welche man vergleichen will. Handelt es sich um die Vergleichung sehr kleiner Spannungen, so wird man zweckmäßig den Kompensationsapparat von kleinem Widerstande (p. 209) benutzen.

b) Messung mit Normalelement. Wenn es sich um die absolute Messung von Spannungen handelt, d. h. um Zurückführung auf internationale Einheiten, kann man in der vorstehend angegebenen Weise die gesuchte Spannung mit

derjenigen eines Normalelementes vergleichen oder man benutzt den Apparat in Verbindung mit einem Normalelemente. In Figur 175 ist der Kompensator K (von hohem Widerstande) schematisch durch die beiden Endkurbeln und einen dazwischenliegenden Widerstand dargestellt.

Der durch die Batterie A im Kompensator erzeugte Meßstrom wird mittelst des Normalelements N und des Regulierwiderstandes R auf einen runden Betrag eingestellt und dann nach dem Umlegen des Umschalters U derjenige Widerstand bestimmt, welcher die zu messende Spannung E kompensiert, d. h. den Ausschlag im Galvanometer G verschwinden läßt. Wenn die zu messenden Spannungen unter derjenigen des Normalelementes liegen, wird man dieses zur Erreichung einer möglichst großen Genauigkeit an einem großen Widerstande, z. B. bei Anwendung des Westonschen Elementes, an etwa 10183 Ohm kompensieren, so daß eine Stromstärke von 0,0001 Ampere entsteht.

Handelt es sich dagegen um die Messung sehr kleiner Spannungen, so muß man entweder in der p. 213 angegebenen Weise abzweigen und das Normalelement an einem außerhalb des Apparates befindlichen Widerstande kompensieren, oder man geht zu dem Apparate von kleinem Widerstande über (p. 209) und verfährt nach dem Schema der Figur 176 (der Kompensator ist trotz des abweichenden Prinzips wieder durch dasselbe Schema dargestellt).

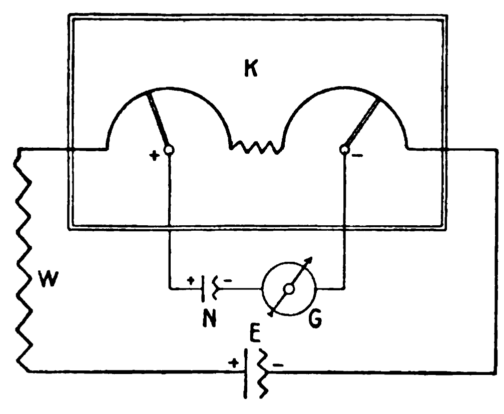


Figur 175. Figur 176.

Auch hier wird das Normalelement N durch einen besonderen Widerstand r kompensiert und die Stromstärke im Apparat mit seiner Hilfe eingestellt. Die Figur ist ohne weiteres klar. Geht man mit der Stromstärke auf 0,001 Ampere herunter (also r rund = 1018 Ohm bei Anwendung eines Westonschen Normalelementes), so kann man Spannungen von 0,01 Volt abwärts messen und zwar mit um so größerer Genauigkeit, je näher die zu messende Spannung an diesen Höchstbetrag herankommt. Die kleinste Spannung, die man in diesem Falle bei einem Apparat mit 5 Kurbeln noch direkt einstellen kann, beträgt 10^{-7} Volt. Diese Spannung läßt sich aber nur noch ungenau bestimmen, weil jener Betrag bereits einer Einheit der letzten Kurbel entspricht.

Bei der Messung sehr großer Spannungen muß man in anderer Weise verfahren. Verwendet man den Apparat mit großem Widerstande in der p. 215 angegebenen Weise zur Messung von Spannungen in der Größe von 100 Volt (Stromstärke im Kompensator = 0,01 Ampere), so ist das Normalelement an rund 101,8 Ohm zu kompensieren. Die Messung kann dann etwa nur auf ein Promille ausgeführt werden, wenn man nicht die Interpolation mittelst der Galvanometerausschläge zu Hilfe nimmt. Noch größere Spannungen als 100 Volt kann man auf diese Weise überhaupt nicht mehr messen, weil sonst die Stromstärke

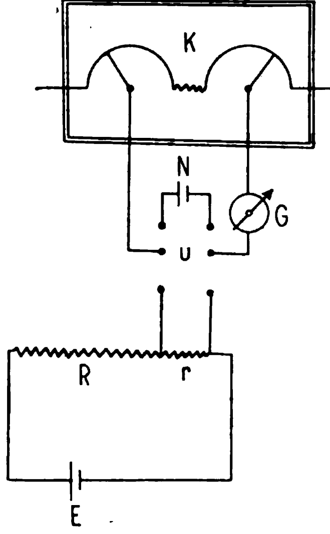
im Kompensator unzulässig groß werden würde. Man muß dann in der aus Figur 177 ersichtlichen Weise Vorschaltwiderstände W zu Hilfe nehmen unter Beibehaltung einer Stromstärke von 0,01 Ampere im Kompensator und berechnet die zu messende Spannung E durch Multiplikation dieser Strömstärke mit dem gesamten Widerstande des Schließungskreises (Vorschaltwiderstand W + Widerstand des Kompensators). Über einige 1000 Volt wird man aber auch auf diese Weise kaum gehen können, wenn die Spannung nicht unterteilt werden kann (vgl. unten). Man braucht dann bereits einen Vorschaltwiderstand von einigen 100000 Ohm. Zur Messung noch höherer Spannungen muß man andere Methoden anwenden (Elektrometer usw. siehe dieses Handbuch Bd. I).



Figur 177.

Zur Elimination der Thermokräfte, die sich in dem Meßkreis befinden, ist es besonders bei Messung kleinerer Spannungen ratsam, den Meßstrom und dementsprechend natürlich auch die zu messende Spannung zu kommutieren. Bei manchen Apparaten, z. B. demjenigen von Diesselhorst, werden von einem Kommutator beide Operationen gleichzeitig besorgt. Zur Vermeidung von Thermokräften ist es auch zweckmäßig, die besonders gefährdeten Teile des Apparates gegen die Bestrahlung der Hand, des Körpers usw. dadurch zu schützen, daß sie verdeckt und eventuell in Watte eingepackt werden oder unter Petroleum, bzw. Paraffinöl sich befinden.

Wenn nur wenig Kompensationswiderstand eingestellt ist, hat man auch darauf zu achten, daß unter Umständen in der Nullstellung der Kurbeln nicht aller Widerstand verschwindet; dieser Nullwiderstand muß daher, wenn nötig, in Rechnung gesetzt werden (vgl. p. 207). Daß für genaue Messungen die Widerstände des Apparates untersucht und ihre Fehler berücksichtigt werden müssen, ist selbstverständlich. Die Eichung der Kompensatoren wird von der Reichsanstalt übernommen.

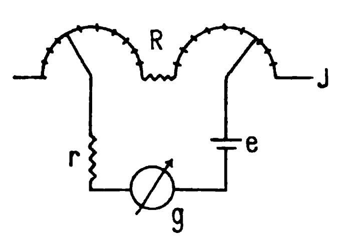


Figur 178.

Am genauesten lassen sich Spannungen dann messen, wenn ihr Betrag demjenigen des Normalelementes sehr nahe kommt. In diesem Falle brauchen auch die Fehler des Kompensators kaum bekannt zu sein, da dann zur Kompensation in beiden Lagen des Kommutators nahe dieselben Widerstände verwendet werden. Der Kompensator dient in diesem Fall nur als Zwischenglied, welches fast völlig eliminiert wird. In manchen Fällen kann man in der Weise von diesem Prinzip Gebrauch machen, daß man von einer Spannung, die größer als das Normalelement ist, einen Teil abzweigt, der nahe der Spannung des Normalelementes ist. Wenn z. B. in Figur 178 E die zu messende Spannung bedeutet, so schließt man sie durch einen großen Widerstand $(R + r)$ und wählt das Verhältnis r/R so, daß an r ungefähr eine Spannung von 1 Volt herrscht. Dann ist die Einstellung des Kompensators zur Messung dieser Spannung nur

wenig von derjenigen für das Normalelement verschieden. Die Stromstärke im Kompensator kann dabei eine beliebige sein. Wenn E einen Widerstand hat (z. B. bei Messung der Spannungsdifferenz an einem Widerstand), so muß das Verhältnis desselben zu $R + r$ berücksichtigt werden. Die wirkliche Spannung ist dann größer als die gemessene (vgl. auch Energiemessung p. 275).

2. Empfindlichkeit der Messung mit dem Kompensator.[1] Die Empfindlichkeit, welche man beim Kompensationsverfahren erzielen kann, hängt außer von der Wahl des Galvanometers noch von der Größe des Widerstandes im Kompensationskreise ab. Dieser Widerstand setzt sich zusammen aus demjenigen des Kompensators (R), wenn es sich um einen Apparat mit konstantem Widerstand handelt oder dem zwischen den Potentialkurbeln eingeschalteten, ebenfalls mit R bezeichneten Widerstand bei den Kompensatoren mit veränderlichem Widerstand, sowie ferner aus dem Widerstande r außerhalb des Kompensators und aus dem Klemmenwiderstand g des Galvanometers (vgl. Figur 179).



Figur 179.

Als Empfindlichkeit der Anordnung sei der Ausschlag des Galvanometers für eine bestimmte prozentische Änderung des Widerstandes R bzw. für eine Änderung de der zu messenden Spannung e bezeichnet.

Ist nun die zu messende Spannung e bei der Stromstärke J im Kompensator am Widerstande R' gerade kompensiert, also $e = JR'$ (für die Kompensatoren mit veränderlichem R ist $R' = R$ zu setzen), so fließt bei einer Änderung von R' um dR' der Strom:

$$di = \frac{J dR'}{R + r + g} \tag{99}$$

durch das Galvanometer, da hierbei die Spannung an den Enden des Kompensationswiderstandes um $J \cdot dR'$ geändert wird. Diesem Strom ist der Ausschlag proportional.

Bezeichnet man mit ε die Änderung von R' in Bruchteilen dieses Widerstandes, also $\varepsilon = dR' / R'$, und den Ausschlag des Galvanometers vom Widerstande g für 1 Mikroampere in Skalenteilen mit α, so wird der Ausschlag A für eine Änderung ε oder eine Änderung de in Skalenteilen somit nach (99):

$$A = \frac{e \varepsilon \alpha}{r + R + g} = \frac{\alpha\, de}{r + R + g}; \tag{100}$$

denn es ist $de = e\varepsilon$.

Die Meßempfindlichkeit bleibt also nur ungeändert, wenn sowohl R wie r konstant ist.

Die bei einer gegebenen Größe von R und r günstigste Anordnung für das Galvanometer ist bei einem Nadelinstrument dann vorhanden, wenn sein Klemmen- (bzw. Spulen)widerstand g gleich $R + r$ gewählt wird, während bei einem Drehspulgalvanometer der Widerstand $g + R + r$ gleich dem Grenzwiderstande R_0 des betreffenden Galvanometers im aperiodischen Zustande und $g = 0$ bzw. verschwindend klein gegen R_0 sein soll (vgl. p. 161 und 171).

Bedeutet also α_0 den Ausschlag des Galvanometers bei 1 Ohm Widerstand[2]) unter sonst gleichen Bedingungen, so ist:

---

[1]) Vgl. auch die Empfindlichkeitsbetrachtungen bei der WHEATSTONEschen Brückenmethode usw.

[2]) Beim Nadelinstrument also $g = 1$ Ohm,
beim Drehspulinstrument also $R_0 = 1$ Ohm.



$$\left.\begin{array}{ll}\text{beim Nadelgalvanometer} & \alpha = \alpha_0 \sqrt{g} \\ \text{beim Drehspulgalvanometer} & \alpha = \alpha_0 \sqrt{R_0} = \alpha_0 \sqrt{r + R}\end{array}\right\} \quad (101)$$

zu setzen.

Man erhält also im günstigsten Fall als Ausschlag bei einem

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Nadelgalvanometer} & A = e \dfrac{\varepsilon \alpha_0}{2\sqrt{r + R}} = \dfrac{\alpha_0 \, de}{2\sqrt{r+R}} \\ \text{Drehspulgalvanometer} & A = e \dfrac{\varepsilon \alpha_0}{\sqrt{r + R}} = \dfrac{\alpha_0 \, de}{\sqrt{r+R}} \quad .\end{array}\right\} \quad (102)$$

Die Empfindlichkeit der Messung ist also um so größer, je kleiner der Kompensationswiderstand R gemacht wird, vorausgesetzt, daß das Galvanometer diesen Verhältnissen angepaßt und auch r entsprechend klein gewählt werden kann.

Andererseits zeigen die Gleichungen auch, daß man mit einem Drehspulgalvanometer nahe die doppelte Meßgenauigkeit erreichen kann, wie mit einem Nadelinstrument von derselben Stromempfindlichkeit.

Die Meßempfindlichkeit wächst umgekehrt $\sqrt{R + r}$. Wenn einer der Widerstände R und r wesentlich größer ist, als der andere, so hängt die Meßempfindlichkeit nur noch von dem größeren der beiden ab. Man wird somit danach trachten müssen, den Widerstand in dem zu messenden Spannungskreise möglichst klein zu machen und den Kompensationswiderstand diesem anzupassen. Man ersieht hieraus, welchen erheblichen Gewinn an Meßempfindlichkeit man durch Anwendung der Kompensationsapparate von kleinem Widerstande unter Umständen erzielen kann. Benutzt man z. B. einen Kompensationswiderstand von 10 Ohm (p. 209) statt eines solchen von 10000 Ohm, so kann die Meßempfindlichkeit ca. 30mal vergrößert werden, wenn auch der Widerstand in der Versuchsanordnung in demselben Verhältnis verringert wird, wie der Kompensationswiderstand.

Die Stromstärke J im Kompensator ergibt sich in jedem Falle aus der Beziehung $J = e / R'$. Ob die zu messende Spannung eine elektromotorische Kraft, z. B. ein Hydroelement oder ein Thermoelement ist, oder eine Potentialdifferenz an den Enden eines von Strom durchflossenen Widerstandes, ist für die Betrachtungen gleichgültig. Durch einige konkrete Beispiele werden die vorstehenden Betrachtungen noch deutlicher werden.

Beispiele. Als Beispiel sei die Messung einer Temperaturänderung mittelst eines Thermoelementes und eines Widerstandsthermometers angeführt, die beide einen ungefähren Widerstand von 5 Ohm haben mögen. Das Thermoelement bestehe aus Konstantan-Eisen (elektromotorische Kraft pro Grad ca. 50 Mikrovolt), das Thermometer aus Platin (Widerstandsänderung pro Grad ca. 4 Promille).

Bei Benutzung von Thermoelementen hängt die einer Temperaturdifferenz von 1 Grad entsprechende elektromotorische Kraft von der Zahl der hintereinander geschalteten Elemente ab, beim Widerstandsthermometer dagegen von der Meßstromstärke im Thermometer. Beide Fälle werden für die folgende Empfindlichkeitsbetrachtung gleich, wenn man einerseits nur ein Thermoelement annimmt, andererseits eine Meßstromstärke von 2,5 Milliampere ($2{,}5 \times 10^{-3}$ Ampere) für das Platinthermometer. Dann entspricht in beiden Fällen einer Temperaturänderung von 1 Grad eine Spannungsdifferenz von 50 Mikrovolt; für diesen Fall soll zunächst die Empfindlichkeit berechnet werden, die man bei Anwendung eines Drehspulgalvanometers von kleinem Grenzwiderstand (p. 176) und eines Diesselhorstschen Kompensators (p. 209) erhält. Die Stromempfind-

lichkeit des Galvanometers (Preisliste 56/1912 von Siemens & Halske, VIII. Teil, Listennummer 16705) für 1 m Abstand der Skala vom Spiegel ist gleich 85 mm / Mikroampere (Schwingungsdauer 7,5 Sekunden, Grenzwiderstand 25 Ohm, Spulenwiderstand 10 Ohm). Andererseits ist beim DIESSELHORSTschen Kompensator R nahe konstant ca. 14 Ohm; r ist ferner nach obiger Annahme 5 Ohm und g für das betreffende Galvanometer gleich 10 Ohm, so daß $g + r + R =$ 29 Ohm wird, während der Grenzwiderstand des Galvanometers 25 Ohm beträgt. Es befindet sich also nicht in der günstigsten Schaltungsweise (vgl. die Betrachtungen bei dem Drehspulgalvanometer); doch findet nur ein geringer Verlust an Empfindlichkeit statt (vgl. p. 228). Als Ausschlag erhält man also:

$$A = \frac{50 \times 85}{29} = 145 \text{ mm}$$

bei 1 m Entfernung, oder ca. 700 mm bei 5 m Abstand für 1 Grad.

Bei Anwendung eines Kugelpanzergalvanometers von ebenfalls 7,5 Sekunden Schwingungsdauer und 15 Ohm Spulenwiderstand würde man, da dessen Empfindlichkeit ca. 500 bis 700 mm / Mikroampere bei 1 m Abstand beträgt, etwa den 6- bis 7fachen Ausschlag erhalten.

Wird der Kompensator mit 1 Milliampere (10^{-3} Ampere) betrieben, so entspricht einer Temperaturänderung von $^1/_{1000}$ Grad etwa eine halbe Einheit der letzten Dekade (5×10^{-5} Ohm); diese Größe kann durch Interpolation bestimmt werden. Im ganzen können dann mit dieser Stromstärke ca. 200 Grad kompensiert werden, soweit das Thermoelement in Betracht kommt.

Beim Platinwiderstand muß die Stromstärke J im Kompensator größer als 7 Milliampere sein, weil im ganzen 12,5 Millivolt (bei $r = 5$ Ohm) zu kompensieren sind. Außerdem ändert sich bei stärkeren Temperaturänderungen auch der Widerstand r des Platinthermometers nicht unerheblich; doch kommt dieser Umstand für die Empfindlichkeit im vorliegenden Fall wenig in Betracht. Bei einer Steigerung um 200 Grad würde eine Widerstandsänderung von 5 auf etwa 9 Ohm eintreten, wodurch die Empfindlichkeit um etwas mehr als 10 % verringert würde.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei Anwendung eines Kompensators von großem, veränderlichen Widerstand, weil dort R variabel ist und von der gesamten zu kompensierenden Spannung abhängt, was bei der vorstehenden Betrachtung nicht der Fall war. Daher lassen sich hier auch die Erwägungen nicht so allgemein durchführen, sondern hängen von den besonderen Fällen ab, von denen einige betrachtet werden mögen.

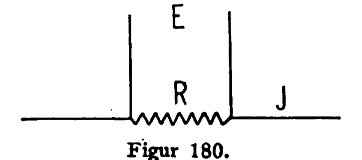
Handelt es sich z. B. darum, die Temperaturdifferenz von 1 Grad mittelst des Thermoelements zu bestimmen (Differenz der Lötstellen = 1 Grad), und will man dieselbe Stellenzahl der Dekaden zur Verfügung haben, wie im früher behandelten Fall, so hat man $R = 50$ Ohm zu wählen (dritte Dekade) und muß eine Stromstärke im Kompensator von 10^{-6} Ampere benutzen, die man durch Abzweigung herstellen kann (p. 213). Die Empfindlichkeit ist dann ungefähr nur die Hälfte der früheren ($g + r + R = 65$, statt 29 Ohm). Besitzen die Lötstellen aber eine größere Temperaturdifferenz, so ist entsprechend der größeren Spannung ein größeres R zu wählen und die Empfindlichkeit für 1 Grad Temperaturdifferenz wird noch geringer, auch wenn man ein dem größeren Widerstand angepaßtes Galvanometer nimmt (Gleichung 102).

Man kann dann zwar den Betrag von R dadurch herunterdrücken, daß man die Stromstärke J im Kompensator größer wählt, verliert dann aber an Dekaden zur Einstellung der Temperaturänderung von 1 Grad. Beim Platinthermometer andererseits ist eine gesamte Spannungsdifferenz von 12,5 Millivolt von vornherein durch den in dem Thermometer fließenden Meßstrom vorhanden (siehe

oben), die mit zunehmender Temperatur entsprechend dem Widerstand etwas zunimmt. Die Temperaturänderung von 1 Grad entspricht etwa 4 Promille dieser Spannungsdifferenz.

Wenn man daher für diesen Fall dieselbe Zahl Dekaden zur Messung einer Temperaturdifferenz von 1 Grad zur Verfügung haben will, wie früher, so muß man R etwa gleich 10000 Ohm wählen, wodurch die Empfindlichkeit, wie schon früher gezeigt wurde, sehr erheblich herabgesetzt wird. Gerade für diese Messungen bedeutet daher der Kompensator von kleinem Widerstand einen bedeutenden Gewinn.

3. Strommessung mit dem Kompensator. Die Strommessung mittelst des Kompensators wird in irgendeiner Weise auf eine Spannungsmessung zurückgeführt. Man kann z. B. so verfahren, daß der zu messende Strom ganz oder in einer Abzweigung durch den Kompensator fließt, und daß man dann denjenigen Kompensationswiderstand aufsucht, der gerade die Spannung des Normalelementes kompensiert. Ist R dieser Widerstand und E die elektromotorische Kraft des Normalelementes, so hat der durch den Kompensator fließende Strom die Stärke: $J = E/R$.



Figur 180.

Im allgemeinen wird man aber besser den zu messenden Strom J durch einen passenden Normalwiderstand R schicken (Figur 180) und die Spannung an den Enden dieses Widerstandes mittelst des Kompensators bestimmen. Diese Spannung E ist gleich dem Kompensationswiderstande r multipliziert mit der Stromstärke i im Kompensator und andererseits gleich RJ, so daß man also erhält:

$$J = \frac{ir}{R} \quad . \tag{103}$$

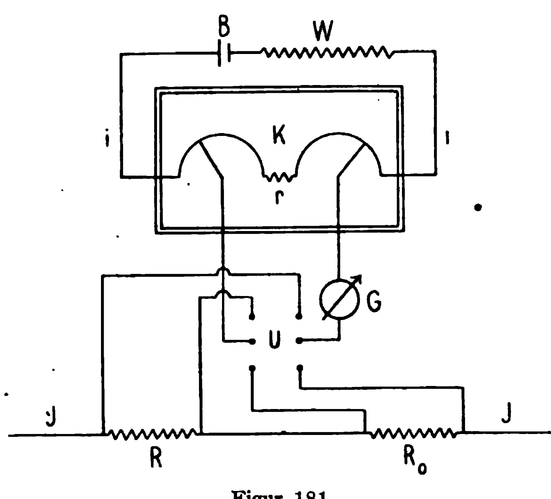
Am sichersten wird (bei Anwendung einer Kompensation von hohem Widerstand) die Messung, wenn E nahe gleich der Spannung des Normalelementes, also ca. 1 Volt ist, weil dann die Kompensationswiderstände in beiden Fällen (Messung der Potentialdifferenz und der E. M. K. des Normalelements) nahe gleich sind. Wenn i eine runde Zehnerpotenz ist, wird die Messung besonders bequem. Falls es sich um die Messung sehr starker Ströme handelt, ist es vorteilhaft, einen Kompensator von kleinem Widerstande zu benutzen, weil man dann kleinere Meßwiderstände (R) verwenden, also mit geringerer Belastung der Widerstände arbeiten kann.

Man kann dann z. B. einen Strom von 1000 Ampere mittelst eines Widerstandes von $^1/_{100\,000}$ Ohm messen und die Spannung an den Enden desselben, welche 0,01 Volt beträgt, durch einen Kompensator von 10 Ohm, der mit 0,001 Ampere betrieben wird, bestimmen. Der Energieverbrauch in dem Meßwiderstande beträgt dann nur 10 Watt; zur Messung stehen in diesem Falle fünf Kurbeln zur Verfügung, während man bei Benutzung eines Kompensators von großem Widerstande (10000 Ohm) unter denselben Verhältnissen nur zwei Kurbeln zur Messung benutzen kann, oder wenn man ihn mit einem Strome von nur 0,0001 Ampere speist, drei Kurbeln. Die Meßempfindlichkeit hängt im vorliegenden Falle nur von dem Kompensationswiderstand ab, da der Meßwiderstand verschwindend klein ist. Bei großen Stromstärken spielt daher die Wahl des Meßwiderstandes keine Rolle für die Empfindlichkeit. Für genaue Messungen muß man es so einrichten, daß der Kompensationswiderstand möglichst gering wird und daß das Galvanometer demselben angepaßt ist. Doch lassen sich im allgemeinen die Strommessungen mittelst des Kompensators nicht viel genauer

als auf ein Zehntausendstel ausführen. Die Empfindlichkeit der gebräuchlichen Galvanometer ist meist mehr als ausreichend für diesen Zweck, so daß in diesem Falle die günstigste Schaltungsweise desselben nicht von so erheblicher Bedeutung ist.

Beispiel. Wählt man in Gleichung (103) $i = 0{,}001$ Ampere, $R = 10^{-5}$ Ohm, so wird $J = 0{,}01\ r$.

4. Widerstandsmessung mit dem Kompensator. Ein Widerstand kann mit dem Kompensator auf die Weise bestimmt werden, daß man die durch denselben fließende Stromstärke und unmittelbar darauf die an seinen Enden vorhandene Spannung mißt, oder was auf dasselbe hinauskommt, daß man die Spannungen an den Enden zweier von dem gleichen Strome durchflossenen Widerstände, von denen der eine bekannt ist, vergleicht. Es kommen also im wesentlichen die bereits beschriebenen Methoden in Betracht. Die Messung ist nur in der Weise ausführbar, daß die beiden dazu notwendigen Einzelmessungen zeitlich hintereinander angestellt werden. Voraussetzung ist also eine hinreichende Konstanz des Stromes, die besonders bei größeren Stromstärken nicht immer leicht zu erreichen ist.



Figur 181.

In Figur 181 bedeute R den zu messenden Widerstand, durch den ein Strom J fließt. Dann wird diese Stromstärke gemessen nach der angegebenen Methode, indem die Spannung an den Enden eines von demselben Strom durchflossenen Meßwiderstandes R_0 von rundem Betrage mittelst des Kompensationsapparates ermittelt wird. Außerdem ist die Spannung an den Enden von R in derselben Weise zu bestimmen. Um diese beiden Spannungsmessungen rasch hintereinander ausführen zu können, ist ein Umschalter U angeordnet. Im übrigen ist das Schema der Einrichtung dasselbe, wie in den früheren Fällen. Am besten werden die Messungen mehrmals abwechselnd hintereinander vorgenommen. Wie man sieht, kann die Messung auch als die Vergleichung zweier Widerstände (R und R_0) aufgefaßt werden.

Der Meßstrom im Kompensator braucht bei der Widerstandsmessung nicht mit dem Normalelement abgeglichen zu sein, sondern kann einen beliebigen Wert besitzen.

Die Vergleichung der Widerstände kann natürlich nur mit derjenigen Genauigkeit erfolgen, mit der die Widerstände des Kompensators bekannt sind, was für die Vergleichung ungleicher Widerstände zu beachten ist. Für sehr genaue Messungen muß man daher zu den später angegebenen Präzisionsmethoden der Widerstandsmessung greifen. Die Vergleichung wird um so genauer, je mehr die zu vergleichenden Widerstände einander gleich sind, weil dann auch nur kleinere Variationen des Kompensationswiderstandes eintreten.

Da es Schwierigkeiten macht, größere Stromstärken ausreichend konstant zu erhalten, so ist auch hierbei, also bei Messung kleiner Widerstände, die Anwendung von Kompensatoren kleinen Widerstandes von Vorteil; denn in diesem

Falle kommt man mit kleineren Stromstärken für den Meßstrom J aus. Die Meßempfindlichkeit ist dabei nach denselben Gesichtspunkten zu beurteilen, die für die Spannungsmessungen angegeben waren. Auch in Rücksicht auf diese Empfindlichkeit empfiehlt sich bei Messung kleiner Widerstände die Verwendung des DIESSELHORSTschen Kompensators und ähnlicher in Verbindung mit einem entsprechenden Galvanometer.

Die Meßmethode mit Hilfe des Kompensators bietet eine so große Bequemlichkeit gegenüber anderen Methoden, daß sie überall da, wo es nicht auf besonders hohe Genauigkeit ankommt, mit Vorteil Anwendung findet.

Beispiele von Widerstandsmessungen:

Widerstände von 1 Ohm kann man z. B. mit $^1/_{100}$ Ampere belasten und mittelst des DIESSELHORSTschen Kompensators vergleichen, den man mit $^1/_{1000}$ Ampere betreibt. Benutzt man das p. 176 erwähnte Drehspulgalvanometer, so muß man in dessen Stromkreis noch ca. 15 Ohm Ballastwiderstand einschalten, damit der Grenzwiderstand von 25 Ohm erreicht wird. In dem Galvanometerstromkreis würden dann, falls der Kompensationsstrom unterbrochen wird, 0,01/25 oder 0,0004 Ampere fließen. Einer Widerstandsänderung von 1 Millionstel entspricht somit ein Strom im Galvanometerkreis von 0,0004 Mikroampere, der bei 5 m Skalenabstand einen Ausschlag von 0,17 mm hervorruft. (Mit einem Kugelpanzergalvanometer würde man einen entsprechend größeren Ausschlag erhalten, vgl. p. 220.) Man kann also ein Millionstel des Widerstandes noch messen. Sehr kleine Widerstände müßte man entsprechend höher belasten. Bei einem Zehntausendstel Ohm würde z. B. eine Belastung von 100 Ampere dieselbe Meßgenauigkeit ergeben. Doch würde auch eine geringere Belastung ausreichend sein. Auch für große Widerstände kann man die Verhältnisse entsprechend wählen, doch ist für diese ebensogut ein Kompensator von großem Widerstand anwendbar, da doch im Galvanometerkreis bereits ein großer Widerstand vorhanden ist und da die Widerstände meist eine Belastung mit 1 Volt vertragen. Vergleicht man z. B. Widerstände von 10000 Ohm mit einem Meßstrom von $^1/_{10000}$ Ampere unter Benutzung eines Kompensators von 10000 Ohm und einem entsprechenden Drehspulgalvanometer von Siemens & Halske (Listennummer 16701, vgl. p. 176), so entspricht einer Änderung des Widerstandes um 1 Millionstel ungefähr ein Strom von 5×10^{-11} Ampere im Galvanometerkreis, welcher bei 5 m Skalenabstand einen Ausschlag von etwa $^1/_2$ mm erzeugt. Man erreicht auf diese Weise also ebenfalls eine ausreichende Meßgenauigkeit.

B. Mefsmethoden für Widerstände.

I. Definition des Widerstandes.

Unter Widerstand ist hier stets der induktionsfreie Widerstand (OHMsche Widerstand) verstanden, welcher allein für Gleichstrom in Betracht kommt.

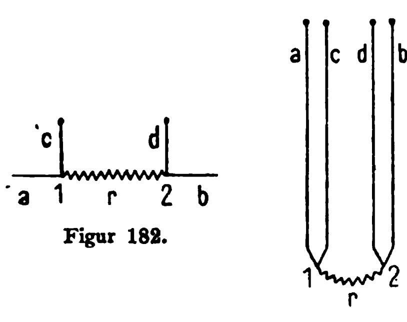
Über die Konstruktion von Widerständen verschiedener Art ist schon in Abschnitt II (Hilfsapparate) Näheres mitgeteilt worden. Bei einem drahtförmigen Widerstand, dessen Länge gegen den Durchmesser sehr groß ist, bereitet die Definition des Widerstandes keine Schwierigkeit. Der zwischen zwei Punkten des Drahtes befindliche Widerstand ist der Quotient aus der Potentialdifferenz E zwischen diesen Punkten und der Stromstärke J. Bei körperlichen Leitern, wozu auch kurze dicke Drähte gehören, kann der Widerstand in derselben Weise definiert werden, wenn nach dem Vorgang von W. THOMSON[1]) besondere Potentialzuleitungen angebracht werden, wie dies z. B. der Widerstand Figur 149 und

[1]) W. THOMSON, Phil. Mag. 24. 149. 1862.



150 zeigt. Auch bei drahtförmigen Widerständen von großer Länge werden häufig besondere Potentialzuleitungen notwendig, wie sie in Figur 182 und 183 dargestellt sind. *a*, *b* sind die Stromführungen, *c*, *d* die Potentialleitungen; der zu messende Widerstand *r* liegt zwischen den Punkten 1 und 2.

Die vier Zuleitungen können, wie es bei Figur 183 der Fall ist, ganz gleichartig ausgestaltet sein, und es ist für die Definition des Widerstandes in diesem Fall auch gleichgültig, ob *a* oder *c*, bzw. *b* oder *d* als Strom- oder Potentialzuleitung benutzt wird. Bei körperlichen Widerständen, bei denen die Drähte *a* und *c*, bzw. *b* und *d* nicht an einem Punkte zusammentreffen, muß dagegen im allgemeinen eine Festsetzung getroffen sein, welche der Drähte als Strom-, welche als Potentialzuleitungen zu betrachten sind. Nach einem von Helmholtz[1]) aufgestellten, allgemein gültigen Satz dürfen zwar beide Stromleitungen zu Potentialleitungen und umgekehrt gemacht werden, ohne daß der Widerstand geändert wird, aber eine Vertauschung der Leitungen nur einseitig ist im allgemeinen nicht zulässig. In den meisten Fällen ist dies aber statthaft; gegebenenfalls kann durch besondere Messung festgestellt werden, ob die einseitige Vertauschung ohne Widerstandsänderung vorgenommen werden kann. Von dieser Vertauschung wird z. B. bei der Thomsonschen Brücke häufig Anwendung gemacht.



Figur 182.

Figur 183.

Die mit Potentialzuleitungen versehenen Widerstände lassen sich nicht zusammensetzen; sie sind von Thomson mit Strichmaßstäben verglichen worden, die sich gleichfalls nicht aneinandersetzen lassen, wie es im Gegensatz hierzu mit Endmaßstäben möglich ist.

Die erwähnte Anbringung besonderer Potentialzuleitungen bei linearen Widerständen, die an sich eine derartige Einrichtung nicht erfordern würden, geschieht häufig aus dem Grunde, weil der betreffende Widerstand sich an einem für die Messung unzugänglichen Punkt befindet. Daher wird die in Figur 183 gezeichnete Einrichtung z. B. meist bei Widerstandsthermometern, sowie bei elektrischen Heizspulen getroffen, deren Energieverbrauch man messen will. Die Punkte 1 und 2 liegen beim Widerstandsthermometer z. B. innerhalb des Raumes, dessen Temperatur bestimmt werden soll. Würde man hierbei die besonderen Zuleitungen nicht anbringen, so würde auch der Widerstand der Stromzuleitungen noch zu dem Widerstand des Thermometers rechnen. Diese Zuleitungen haben aber nur z. T. die zu messende Temperatur und es entsteht auf diese Weise eine ähnliche Fehlerquelle, wie durch den „herausragenden Faden" des Quecksilberthermometers. Die Anbringung der Potentialzuleitungen bedingt auch besondere Methoden zur Messung, bei denen diese Zuleitungen eliminiert oder berücksichtigt werden. (Kompensation, Thomsonbrücke, Differentialgalvanometer.)

Für die Messung von Widerständen kommen außer der im vorstehenden angeführten Kompensationsmethode im wesentlichen noch zwei Methoden in Betracht, welche eine sehr genaue Vergleichung von Widerständen ermöglichen. Diese Methoden, welche vielfach bei elektrischen Messungen, so z. B. auch für die Temperaturmessung in der Kalorimetrie, bei Strahlungsmessungen usw. Anwendung finden, sind die Wheatstonesche bzw. die Thomsonsche Brückenmethode sowie die Kohlrauschsche Methode mit dem Differentialgalvanometer. Merkwürdigerweise hat die letztere trotz ihrer großen Bequem-

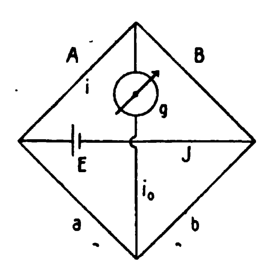
[1]) N. Helmholtz, Wissensch. Abh. Bd. I, p. 496; Pogg. Ann. **89**. 353. 1853.

lichkeit und Genauigkeit noch wenig Verbreitung gefunden; bei genauen Messungen, soviel dem Verfasser bekannt ist, nur in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die Brückenmethoden sind eigentliche Nullmethoden, da bei ihnen das Galvanometer im Falle der Abgleichung stromlos ist. Bei der Differentialmethode dagegen fließen zwei sich in ihrer Wirkung gegenseitig aufhebende Ströme durch das Galvanometer.

Bei Widerständen, die sich direkt hintereinander schalten lassen, kann die WHEATSTONEsche Methode Anwendung finden, während bei solchen Widerständen, die besondere Potentialzuleitungen besitzen, also vor allem bei kleinen Widerständen die Anwendung der Thomsonbrücke oder der Differentialmethode erforderlich ist. (Auch der Kompensator kann dazu natürlich benutzt werden.)

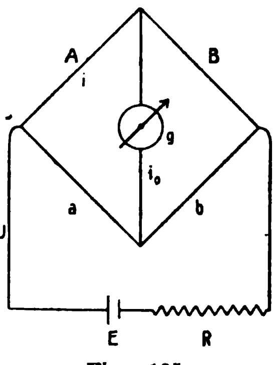
Auf manche der früher gebräuchlichen Methoden, wie z. B. diejenige von CAREY-FOSTER usw. soll hier nicht eingegangen werden. Für rohere Messungen können mancherlei bequeme Anordnungen, wie die KOHLRAUSCHsche Walzenbrücke, das SIEMENSsche Universalgalvanometer usw. oder auch die direkt zeigenden „Ohmmeter" verwandt werden. Auch kann das Volt- und Amperemeter zu diesem Zwecke Verwendung finden (siehe darüber später).



Figur 184.

Flüssigkeitswiderstände (z. B. von Elementen) müssen der Polarisation wegen mit Wechselstrom gemessen werden (siehe Artikel Wechselströme, Band IV).

Mit den Präzisionsmethoden (WHEATSTONEsche —, THOMSONsche Brückenmethode, Differentialgalvanometer) lassen sich äußerst genaue Widerstandsmessungen ausführen; bei relativen Messungen kann die Genauigkeit mehr als ein Millionstel des Wertes betragen. Von den Präzisionsmethoden soll zunächst die WHEATSTONEsche Brücke behandelt werden.



Figur 185.

II. WHEATSTONEsche Brückenmethode.

Bei dieser Methode, die eine sehr ausgedehnte Anwendung findet, sind vier Widerstände A, B, a, b (Figur 184 und 185), hintereinander verbunden. Zwei diametral gegenüber liegende Ecken des entstehenden Viereckes werden mit einer Stromquelle E, die beiden anderen mit einem Galvanometer (Galvanoskop) g verbunden. Dann ist gemäß dem KIRCHHOFFschen Verzweigungsgesetz der das Galvanometer enthaltende Zweig stromlos, wenn zwischen den Widerständen der Brücke folgende Beziehung besteht:

$$A : B = a : b \quad . \tag{104}$$

Hierbei ist z. B. A der zu messende Widerstand, der mit einem bekannten Widerstand B verglichen werden soll. Ferner sind a und b die sogenannten Verzweigungswiderstände, deren Verhältnis bekannt sein muß. (In welcher Weise dieses bestimmt wird, siehe später.)

Für die Stromstärke i_0 im Galvanometerkreise gilt allgemein, wenn A, B, a, b, g die Widerstandswerte der betreffenden Zweige und J den als konstant angenommenen Strom im Elementenkreise (Hauptstromkreise) bedeuten:

$$i_0 = J \frac{A b - B a}{g(A + B + a + b) + (A + a)(B + b)} \quad . \tag{105}$$

Für $AB = ab$ wird $i_0 = 0$, woraus sich die obige Beziehung ergibt. Diese Bedingung gilt auch, wenn Stromquelle und Galvanometer vertauscht werden.

Die WHEATSTONEsche Brückenanordnung ist am empfindlichsten 1. bei Anwendung eines Nadelgalvanometers, wenn der Widerstand desselben gleich dem Widerstande der Brückenschaltung ist, 2. bei Anwendung eines Drehspulgalvanometers dagegen dann, wenn der Klemmenwiderstand desselben klein ist gegen den Brückenwiderstand und wenn das Galvanometer mit dem Brückenwiderstand nahe aperiodisch wird.

Als Brückenwiderstand r_a hat dabei zu gelten der Widerstand der zum Galvanometer parallel geschalteten Zweige $A + a$ und $B + b$ (Figur 185). Man erhält somit:

$$r_a = \frac{(A + a)(B + b)}{A + B + a + b} \; . \tag{106}$$

Diesem Widerstande entsprechend ist gemäß den oben angegebenen Gesichtspunkten der günstigste Widerstand des Galvanometers zu ermitteln.

Haben z. B. alle Zweige der Brücke gleichgroßen Widerstand ($= A$), so wird $r_a = A$, steht dagegen $A : B$ im Verhältnis $1 : 10$ und demgemäß auch $a : b$, so erhält man

$$r_a = \frac{10}{11}(A + a) \; . \tag{107}$$

1. Verschiedene Empfindlichkeit der Brücke.[1]) Je nach der Schaltungsweise der Brücke erhält man eine verschiedene Meßempfindlichkeit. Es ist daher von Interesse, sich über die hierbei zu beachtenden Gesichtspunkte allgemein Rechenschaft zu geben. Derartige Betrachtungen können häufig von Wert sein; so z. B. wenn es sich darum handelt, mit einem Minimum von Strombelastung für den zu messenden Widerstand eine möglichst große Meßgenauigkeit zu erzielen. Auch ist dadurch die Möglichkeit eines Vergleiches mit der bei anderen Methoden erreichbaren Meßempfindlichkeit gegeben.

Ohne weiteres ist klar, daß die Empfindlichkeit der Messung von der Strombelastung in dem zu messenden Widerstand abhängt und daß sie dieser direkt proportional ist. Je nach der Temperaturerhöhung, welche der betreffende Widerstand verträgt und je nach den äußeren Bedingungen, unter denen er sich befindet (in freier Luft, in Petroleum, gekühlt usw.), kann die Belastung verschieden gewählt werden.

Der gewünschten Meßstromstärke entsprechend, wird man die Spannung E der Stromquelle und die Größe des Ballastwiderstandes wählen (Figur 185). Nur in seltenen Fällen wird es dagegen interessieren, wie mit einer gegebenen Stromquelle die größte Meßempfindlichkeit erreicht werden kann. Viele der früher aufgestellten Formeln gehen aber von dieser Grundlage aus und geben daher ein falsches Bild der in Betracht kommenden Verhältnisse. Die von SCHUSTER (l. c.) auf der oben angedeuteten Basis angestellten Empfindlichkeitsbetrachtungen haben keinen Eingang in die Literatur gefunden und sind völlig in Vergessenheit geraten; später sind sie vom Verfasser dieses (l. c.) in etwas anderer Form unabhängig von neuem angestellt und weiter geführt worden. Dieser Form entsprechen die folgenden und die späteren, ähnlichen Ausführungen (vgl. THOMSONbrücke, Differentialgalvanometer und „Vergleichung der Meßempfindlichkeit der verschiedenen Präzisionsmethoden").

[1]) Vgl. A. SCHUSTER, Phil. Mag. **39**. 175. 1895. — W. JAEGER, Ztschr. f. Instrk. **26**. 69 u. 360. 1906. — F. E. SMITH, The Electrician **57**. 976 und 1009. 1906. — Rep. of the Electrical Standards Comm. Brit. Assoc., York 1906, Appendix.

Die Vergleichung der verschiedenen Schaltungen und der ihnen entsprechenden Empfindlichkeiten hat also unter der Voraussetzung zu erfolgen, daß die Strombelastung des Widerstandes gleich groß ist und daß Galvanometer von der gleichen „normalen Empfindlichkeit“ (p. 161) angewendet werden. Der im Galvanometer für eine bestimmte prozentische Änderung des zu messenden Widerstandes erzielte Ausschlag gilt dann als „Meßempfindlichkeit“.

Durch Variation der Gleichung (105) (p. 225), die zur Abkürzung geschrieben sei:

$$i_0 = J\frac{Z}{N} \quad , \tag{108}$$

ergibt sich, da im Gleichgewichtszustande $Z = 0$ zu setzen ist (104), für die Stromänderung im Galvanometerkreis:

$$\delta i_0 = J\frac{\delta Z}{N} \quad . \tag{109}$$

Ferner ist

$$J = i\frac{A + a}{a} \quad , \tag{110}$$

wenn i den Belastungsstrom des Widerstandes A bedeutet.

Zur Vereinfachung der Darstellung empfiehlt es sich, alle in den Gleichungen vorkommenden Widerstände auf die zu messende Größe A zurückzuführen. Es sei daher (vgl. Figur 188):

$$B = n\,A, \quad a = m\,A \quad , \tag{111}$$

somit wegen der Gleichgewichtsbedingung auch $b = n\,m\,A$.

Hierin bedeuten n und m reine Verhältniszahlen.

Wird dann noch, wie früher (p. 218), zur Abkürzung:

$$\varepsilon = \frac{\delta A}{A} \tag{112}$$

gesetzt, so erhält man in allen Fällen, einerlei welcher Widerstand variiert wird:

$$\delta Z = n\,m\,A^2 \cdot \varepsilon \quad ; \tag{113}$$

ferner wird:

$$J = \frac{1 + m}{m}\,i \qquad \text{und} \qquad r_a = \frac{1 + m}{1 + \frac{1}{n}}\,A \quad . \tag{114}$$

Beim Nadelgalvanometer ist nun die günstigste Schaltungsweise vorhanden für $g = r_a$, beim Drehspulgalvanometer für $g = 0$ (bzw. sehr klein gegen r_a) und für den Grenzwiderstand $= r_a$. Man erhält daher unter den günstigsten Verhältnissen für das Nadelgalvanometer:

$$N = 2\,A^2\,n\,(1 + m)^2 \quad ; \tag{115}$$

beim Drehspulinstrument kommt der Faktor 2 in Fortfall, weil $g = 0$ ist.

Nennt man nun c_0 den Ausschlag des Galvanometers für 1 Ohm und 1 Mikroampere, so ist der Ausschlag c für r_a Ohm und δi_0 Ampere sowohl für das Nadel-, wie für das Drehspulgalvanometer (p. 161 und 174).

$$c = c_0\sqrt{r_a} \cdot \delta i_0 = c_0\sqrt{r_a}\;J\frac{\delta Z}{N} \quad . \tag{116}$$

Wird daher einer der Widerstände A, B, a, b um den Bruchteil ε geändert, so ergibt sich bei der günstigsten Schaltungsweise des Galvanometers die Meßempfindlichkeit (p. 218), d. h. der Ausschlag des Galvanometers, wenn noch zur Abkürzung gesetzt wird:

$$K = c_0 \left(\sqrt{A} \cdot i\right) \cdot \varepsilon \quad , \tag{117}$$

beim Nadelgalvanometer zu:

$$c = \frac{K}{2\sqrt{(1+m)\left(1+\frac{1}{n}\right)}} \quad , \tag{118}$$

beim Drehspulgalvanometer zu:

$$c = \frac{K}{\sqrt{(1+m)\left(1+\frac{1}{n}\right)}} \quad .$$

Hierin ist also $n = B : A$, $m = a : A$.

Wenn das Galvanometer dagegen nicht in der günstigsten Schaltungsweise benutzt wird, so sind die Formeln noch mit einem Faktor f, der kleiner als 1 ist, zu multiplizieren.

Ist nämlich beim

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Nadelgalvanometer der Klemmenwiderstand} & g = l \cdot r_a & (\text{statt } r_a), \\ \text{Drehspulgalvanometer} \quad \text{,,} & g = k \cdot r_a & (\text{statt } 0) \\ \text{und der Grenzwiderstand} & = l \cdot r_a & (\text{statt } r_a), \end{array}\right\} \tag{119}$$

so erhält man für den Faktor f beim Nadelgalvanometer:

$$f = \frac{2\sqrt{l}}{1+l} \quad , \tag{120}$$

beim Drehspulgalvanometer:

$$f = \frac{\sqrt{l}}{1+k} \quad .$$

Wenn man sich nicht allzuweit von der günstigsten Schaltung entfernt, ist die dadurch bewirkte Verringerung der Empfindlichkeit nicht erheblich, wie man aus der folgenden Tabelle für $2\sqrt{l}/(1+l)$ erkennen kann.

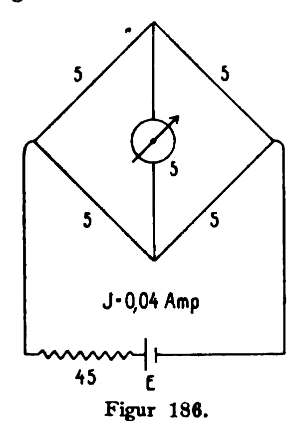
l	$2\sqrt{l}/(1+l)$
1	1,000
2 oder $^1/_2$	0,943
3 „ $^1/_3$	0,866
4 „ $^1/_4$	0,800
5 „ $^1/_5$	0,745
10 „ $^1/_{10}$	0,575
100 „ $^1/_{100}$	0,198

Unterscheidet sich also der Galvanometerwiderstand selbst um den Faktor 5 von dem günstigsten, so sinkt die Empfindlichkeit erst auf $^3/_4$ der maximal erreichbaren; für den Faktor 10 noch nicht auf die Hälfte. Dieser Umstand

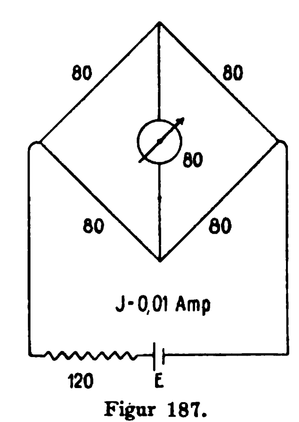
ist sehr günstig, da er einen ziemlich erheblichen Spielraum für den Galvanometerwiderstand bietet, für den man ja nur eine beschränkte Schaltungsmöglichkeit besitzt. Ähnlich wie beim Nadelgalvanometer liegen die Verhältnisse beim Drehspulgalvanometer.

Wie man sieht, ist in den Gleichungen für die Meßempfindlichkeit die elektromotorische Kraft der Stromquelle und der Widerstand in dem Stromkreise derselben nicht enthalten. Diese Größen sind, wie bereits erwähnt, im allgemeinen ohne Bedeutung für die vorliegende Frage, da es einerlei ist, auf welche Weise die Strombelastung im Meßwiderstande erreicht wird. Häufig findet man indessen diese Größen in den für die Empfindlichkeit angegebenen Formeln enthalten; diese Formeln geben aber, wie erwähnt, ein falsches Bild der wirklich vorhandenen Beziehungen.

Die Formeln für die beiden Haupttypen von Galvanometern unterscheiden sich im wesentlichen nur durch den Faktor 2, so daß es für das Verständnis der mit den verschiedenen Schaltungsweisen erreichbaren Empfindlichkeiten genügt, das Nadelgalvanometer allein zu betrachten.



Figur 186.



Figur 187.

Diskussion der Formeln.

a) Die Größe K (p. 228), welche in den Formeln für die Empfindlichkeit auftritt, ist unabhängig von jeder speziellen Meßmethode und wird bei späteren Betrachtungen über Empfindlichkeiten wiederkehren. Sie enthält außer der Normalempfindlichkeit des Galvanometers c_0 und dem Bruchteil ε, um welchen irgendeiner der Widerstände zur Erzielung des Ausschlages c geändert wird, noch den Ausdruck $i\sqrt{A}$. Diese Größe ist aber die Wurzel der in dem Widerstande umgesetzten elektrischen Energie $A\,i^2$. Um also die Meßgenauigkeit, welche der Wurzel aus diesem Ausdruck proportional ist, zu verdoppeln, muß die Energie auf das Vierfache erhöht werden. Man kommt also sehr bald an eine obere Grenze, bei der eine Steigerung der Energie und somit auch der Meßempfindlichkeit auf diesem Wege nicht mehr möglich ist.

b) Die Tatsache, daß die Meßempfindlichkeit nur von der Energie im Meßwiderstande abhängt, nicht aber von den einzelnen Faktoren des Produktes, ist unter Umständen von Bedeutung, z. B. dann, wenn die Größe des zu messenden Widerstandes beliebig gewählt werden kann. Dies ist beispielsweise der Fall bei Widerstandsthermometern; man kann diesen Freiheitsgrad zur Erfüllung anderer Bedingungen verwenden.

Die Meßempfindlichkeit ist also an sich unabhängig von der Größe des zu messenden Widerstandes, solange $A\,i^2$ konstant bleibt.

Wie diese Beziehung zu verstehen ist, geht noch deutlicher aus folgendem Beispiel hervor, in welchem für zwei Fälle (Figur 186 und 187) alle Widerstände der

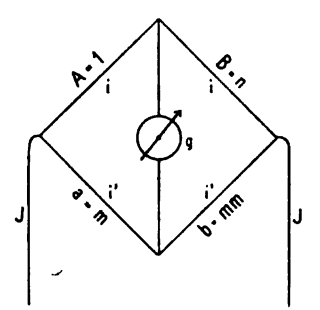
Brücke unter sich gleich sind, also $m = n = 1$ ist (Gleichung 111). Der Galvanometerwiderstand ist daher in beiden Fällen gleich dem zu messenden Widerstande A, der im einen Falle 5, im anderen 80 Ohm beträgt. Da im Falle der Figur 186 die Meßstromstärke viermal so groß ist, wie im Falle der Figur 187, der Widerstand aber nur den 16ten Teil beträgt, so ist $A\,i^2$ für beide Fälle gleich groß; dasselbe gilt daher auch für die Größe K der Gleichung (117), vorausgesetzt, daß in beiden Fällen dasselbe Galvanometer in der günstigsten Schaltung benutzt wird. Somit erhält man für dieselbe prozentische Widerstandsänderung in beiden Fällen den gleichen Ausschlag des Galvanometers, d. h. die Meßempfindlichkeit ist unter den angenommenen Bedingungen tatsächlich unabhängig von der Größe des Widerstandes A. Das gleiche gilt natürlich auch für solche Anordnungen, in denen m, n usw. andere Werte besitzen.

Die einzige Bedingung ist, daß i proportional $1/\sqrt{A}$ geändert wird.

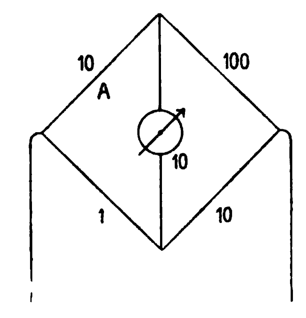
c) Es bleibt nun noch zu diskutieren, welchen Einfluß die verschiedene Schaltungsweise der Brücke auf die Meßempfindlichkeit hat, d. h. in welcher Weise der Faktor:

$$F = \frac{1}{\sqrt{\left(1+\frac{1}{n}\right)(1+m)}} \tag{121}$$

der Gleichung (118) bei verschiedenen Werten von m und n auf die Empfindlichkeit einwirkt. Der zu messende Widerstand A kann für diesen Fall als 1 angenommen werden, dann wird nach (111) $B = n$, $a = m$ und $b = n\,m$ (Figur 188);



Figur 188.



Figur 189.

für andere Werte von A bleiben die Betrachtungen dieselben. Der günstigste Galvanometerwiderstand beim Nadel-, bzw. der Grenzwiderstand beim Drehspulgalvanometer erhält dann den Wert (siehe Gleichung 114):

$$g = \frac{1+m}{1+\frac{1}{n}} .$$

Ist J der unverzweigte Hauptstrom, so wird der Strom i im Meßwiderstand A:

$$i = J\frac{m}{1+m} . \tag{122}$$

Aus der Gleichung für F folgt, daß das Maximum der Empfindlichkeit, das überhaupt (aber nur als Grenzfall) bei der WHEATSTONEschen Brückenschaltung erreicht werden kann, dann eintritt, wenn:

$$m = 0, \quad n = \infty$$

ist. Dann wird $F = 1$, $g = A$, aber i auch $= 0$. Dieser Grenzfall ist somit nicht realisierbar. Die Empfindlichkeit bleibt daher in allen vorkommenden Fällen unter einem Maximalwert, der (für das Nadelgalvanometer) gegeben ist durch die Gleichung:

$$c = \frac{K}{2} = \frac{c_0}{2}\left(i\sqrt{A}\right)\varepsilon \quad . \tag{123}$$

Diese maximal erreichbare Empfindlichkeit ist nur durch die normale Empfindlichkeit des Galvanometers und die im Meßwiderstand umgesetzte elektrische Energie bedingt.

Man kann sich diesem Grenzfall sehr nähern, wenn man m klein und n groß macht.

Wird z. B. $m = 0{,}1$ und $n = 10$ gewählt, so erhält man $F = 0{,}91$ statt 1, d. h. nur um 9% kleiner, als der maximalen Empfindlichkeit entspricht. Ferner wird $g = A$ und $i = 0{,}09\,J$. Die Figur 189 auf p. 230 zeigt ein Beispiel dieser Art, in welchem $A = b = 10$ Ohm, $a = 1$, $B = 100$ Ohm und $g = 10$ Ohm ist.

Wenn alle Widerstände der Brücke gleich groß (z. B. alle = 10 Ohm) sind — ein Fall, der häufig benutzt wird — so ist die Meßempfindlichkeit nur die Hälfte der maximal erreichbaren, da dann $F = 0{,}5$ wird. Auch in diesem Fall muß $g = A$ sein und ferner wird dann $i = J/2$. Diese Anordnung ist also nicht am günstigsten.

(Für das Drehspulgalvanometer sind die Angaben für c zu verdoppeln.)

2. Vergleichung 1:1 und 1:10. Eine besonders wichtige Rolle spielt die Vergleichung zweier Widerstände im Verhältnis 1:1 und 1:10. Beide Fälle kommen häufig vor und sollen im folgenden an Hand der aufgestellten Formeln systematisch nähere Betrachtung finden.

Vergleichung 1:1. Hier hat man die folgenden drei Fälle zu unterscheiden: I) $B = A$, $(n = 1)$ II) $a = A$, $(m = 1)$ III) $b = A$, $(nm = 1)$. Ein Spezialfall IV von I) ist der, daß alle Widerstände gleich sind $(B = A = a = b)$. Die maximalen Empfindlichkeiten erhält man:

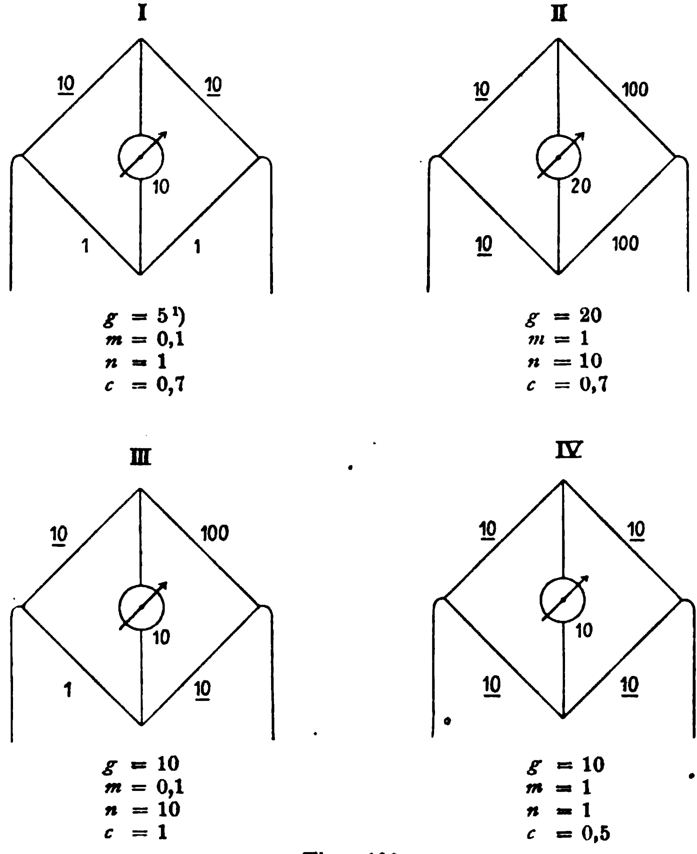
bei I) für $m = 0$ (bzw. klein gegen 1),
bei II) für $n = \infty$ (bzw. groß gegen 1).

Fall III) ist schon behandelt (Maximum für $m = 0$, $n = \infty$).

Im folgenden sind diese vier Möglichkeiten und die zugehörigen (abgerundeten) Werte von g und c (gültig für das Nadelgalvanometer, vgl. p. 228) zusammengestellt, unter der Annahme, daß A stets gleich hoch belastet ist:

		Günstigster Galvanometerwiderstand	Empfindlichkeit
I	$B = A$	$g = A/2$	$c = K/2\sqrt{2}$
II	$a = A$	$g = 2A$	$c = K/2\sqrt{2}$
III	$b = A$	$g = A$	$c = K/2$
IV	$b = a = A$	$g = A$	$c = K/4$

Die Figuren 190 I bis IV[1]) stellen dieselben Fälle für einen Meßwiderstand von 10 Ohm und einen gleich großen Vergleichswiderstand dar (beide Widerstände sind unterstrichen), wobei die Verhältniszahlen m bzw. n zu 10 bzw. $^1/_{10}$ gewählt sind. Diese Zahlen entsprechen bereits nahe dem erreichbaren Empfindlichkeitsmaximum. Für die Werte von c ist dabei derjenige in III gleich 1 gesetzt. Der Fall III bietet dadurch einen gewissen Nachteil, daß die Strombelastung der Widerstände in den verschiedenen Zweigen der Brücke ungleich ist. Der Vergleichswiderstand b wird 10 mal so stark belastet, als der Meßwiderstand A, obwohl beide von gleicher Größe sind. Welche Anordnung man in einem



Figur 190.

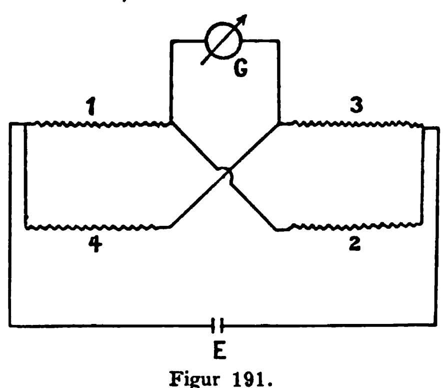
gegebenen Falle wählt, hängt zum Teil davon ab, welche Strombelastung die einzelnen Widerstände vertragen. Am zweckmäßigsten ist die Stromverteilung offenbar im Falle I, wo die Widerstände von zehnfachem Betrag auch nur mit dem zehnten Teil des Stromes belastet werden.

Kann man zwei gegenüberliegende Zweige einer WHEATSTONEschen Brücke gleichzeitig an derselben Widerstandsänderung teilnehmen lassen, wie es z. B. der Fall ist, wenn beide Zweige aus Widerstandsthermometern (Bolometern) bestehen, so kann die Empfindlichkeit noch verdoppelt werden (die vorstehend angegebenen Empfindlichkeiten gelten für die Widerstandsänderung nur eines Zweiges). Wählt man also für die bolometrische Anordnung den Fall IV, bei dem die Wider-

[1]) In Figur 190 I ist der Galvanometerwiderstand versehentlich zu 10 Ohm statt zu 5 Ohm angegeben.

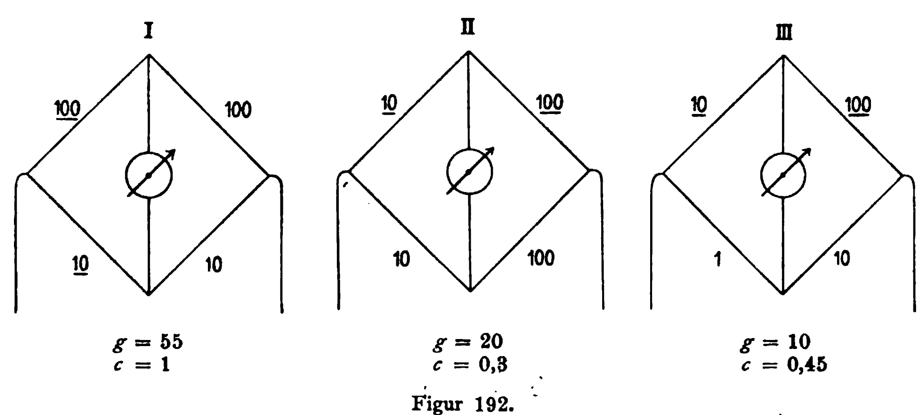
stände aller Zweige gleich sind, so erhält man die Empfindlichkeit $K/2$. Die Schaltung muß dann in der aus Figur 191 ersichtlichen Weise gestaltet werden. Geändert werden die Zweige 1 und 3, während 4 und 2 konstant bleiben.

Vergleichung 1:10. Die Fälle I, II, III der Figur 190 stellen gleichzeitig die verschiedenen Schaltungsmöglichkeiten für die Vergleichung 1:10 dar. Für die Vergleichung von 10 mit 100 Ohm sind diese Fälle unter der Voraussetzung, daß der letztere Widerstand nur mit 0,001 Ampere belastet werden soll, in den Figuren 192, I bis III dargestellt. Die Galvanometerwiderstände g und Empfindlichkeiten c sind angegeben, indem diejenige des Falles I gleich 1 gesetzt ist; hierbei sind die verschiedenen Werte von $i\sqrt{A}$, Gleichung (117) p. 228, zu berücksichtigen. Im Fall I ist $A = 100$, in II und III ist $A = 10$, i ist in allen Fällen $= 0{,}001$ Ampere. Für die Vergleichung 1:10 empfiehlt sich also besonders der Fall I; die Empfindlichkeit beträgt bei den anderen Fällen weniger als die Hälfte.



Figur 191.

Die WHEATSTONEsche Brückenmethode bietet so viele Schaltungsmöglichkeiten, daß es notwendig war, sich über die dabei eintretenden Verhältnisse Rechenschaft zu geben. Bei den anderen Methoden sind die Mannigfaltigkeiten in viel beschränkterem Maße vorhanden. Dort müssen dafür indessen wieder andere Gesichtspunkte in Betracht gezogen werden.

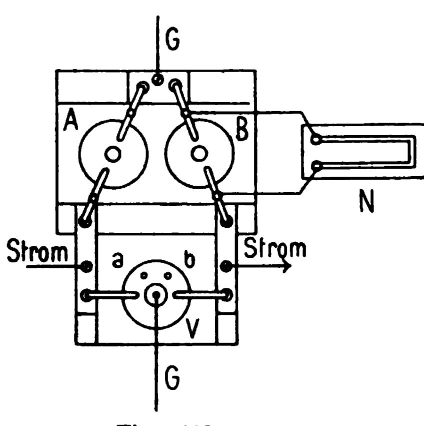


Figur 192.

3. Präzisionsmessung mit Widerstandsbüchsen. Bei Widerstandsmessungen, welche die höchste Präzision ergeben sollen, muß man für die Widerstände B, a, b (Vergleichs- und Verzweigungswiderstände) Widerstandsbüchsen verwenden, weil bei Rheostatensätzen im allgemeinen die Werte der einzelnen Widerstände und die Temperaturkoeffizienten derselben nicht ausreichend genau bekannt sind und weil auch die Stöpsel- oder Kurbelkontakte Unsicherheiten im Gefolge haben. Die einzelnen Widerstandsbüchsen stehen am besten in Petroleumbädern.

Figur 193 zeigt z. B. eine Anordnung zur Vergleichung von Widerstandsbüchsen in der WHEATSTONEschen Brückenanordnung im Verhältnis 1 : 1, bei welcher vorteilhaft eine Verzweigungsbüchse V (p. 198) verwendet werden kann. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Verbindungswiderstände zwischen den

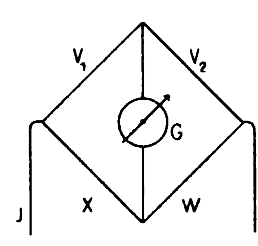
beiden Büchsen A und B gegenüber den zu messenden Größen sehr klein sind. Die Methode ist daher bei Widerständen unter 1 Ohm im allgemeinen nicht mehr anwendbar, besonders aber dann nicht, wenn die Widerstände durch Potentialklemmen definiert sind oder besondere Potentialzuleitungen besitzen.



Figur 193.

Eine Präzisionsmessung hat natürlich nur dann Zweck, wenn es sich um die Messung von Normalwiderständen handelt, die ihren Wert auf lange Zeit beibehalten oder wenn z. B., wie mitunter bei bolometrischen Messungen, eine sehr große relative Genauigkeit erzielt werden soll.

Die Figur 193 zeigt einen an die Vergleichsbüchse B angelegten Nebenschluß N (am besten Kurbelrheostat), um eine Interpolation vornehmen zu können, wenn die Verzweigungsbüchse keine entsprechende Einrichtung besitzt oder wenn diese zu ungenau ist. Die Drähte G führen zum Galvanometer. Im Falle der Vergleichung 1 : 10 müssen statt der Verzweigungsbüchse V zwei geeignete im Verhältnis 1 : 10 stehende Widerstände benutzt werden, deren Verhältnis anderweitig ermittelt worden ist (p. 289). In diesem Falle muß die Interpolation meist mittelst eines Nebenschlusses vorgenommen werden. Bei der Messung im Verhältnis 1 : 1 brauchen die Vergleichswiderstände nicht bekannt zu sein, da man ihre Ungleichheit durch Vertauschen derselben eliminieren kann (s. unten).



Figur 194.

4. Messung im Verhältnis 1:1. Sind in dem nebenstehenden Schema (Figur 194) V_1 und V_2 die beiden Verzweigungswiderstände, X der zu messende und W der Vergleichswiderstand (vgl. auch Figur 190 I), so möge man in der einen Lage der Büchsen (V_1, V_2) für X den Wert $W_{\rm I}$, in der anderen Lage, bei der V_1 mit V_2 vertauscht wird, den Wert $W_{\rm II}$ finden, wenn das Galvanometer keinen Ausschlag ergibt. Dann ergibt die Lage I (diejenige der Figur) die Gleichung:

$$V_1 W_{\rm I} = V_2 X \quad , \tag{124}$$

die andere (Lage II),

$$V_2 W_{\rm II} = V_1 X \quad . \tag{125}$$

Daraus folgt:

$$X^2 = W_{\rm I} W_{\rm II} \quad \text{und} \quad \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 = \frac{W_{\rm II}}{W_{\rm I}} \tag{126}$$

oder, da $W_{\rm I}$ und $W_{\rm II}$ nahe gleich sind:

$$X = \frac{W_{\rm I} + W_{\rm II}}{2} \quad ; \quad \frac{V_1}{V_2} = 1 + \frac{W_{\rm II} - W_{\rm I}}{2\, W_{\rm I}} \quad . \tag{127}$$

Man findet also auf diese Weise sowohl den Wert von X, wie denjenigen des Verhältnisses der Verzweigungswiderstände.

In welcher Weise die Einzelwerte W durch Interpolation gefunden werden, soll im folgenden näher erläutert werden.

5. Interpolation. — Zahlenbeispiele. In der Brücke (Figur 194) herrscht Gleichgewicht, d. h. Stromlosigkeit des Galvanometers, für $V_2 X - V_1 W = 0$. Am genauesten wird nun die Messung, wenn man nicht Stromlosigkeit konstatiert, sondern, in ähnlicher Weise wie es bei Wägungen geschieht, aus kleinen Ausschlägen den richtigen Wert des Widerstandes durch Interpolation ermittelt.

a) Direkte Interpolation. Hierbei interpoliert man direkt zwischen zwei Widerständen W_1 und W_2. Erhält man für den ersten derselben den Ausschlag α_1, für den zweiten α_2, und bedeutet c eine von der Empfindlichkeit des Galvanometers abhängige Konstante, so ergeben sich die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} V_2 X - V_1 W_1 &= c\,\alpha_1 \\ V_2 X - V_1 W_2 &= c\,\alpha_2 \quad . \end{aligned}\right\} \tag{128}$$

Demnach berechnet sich der gesuchte Widerstand X, für den kein Ausschlag erhalten wird, aus der folgenden Gleichung:

$$\frac{V_2}{V_1} X = W_1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}(W_2 - W_1) \quad . \tag{129}$$

Zweckmäßig wählt man die Widerstände W_1, W_2 so, daß die Ausschläge nach verschiedenen Seiten von der Nullage aus gehen.

Beispiel einer Vergleichung zweier Widerstände von 1000 Ohm in zwei Lagen (V_1, V_2 und V_2, V_1). Es sei interpoliert zwischen den Widerständen 1000 und 1002 Ohm, von denen der letztere z. B. durch Zusammensetzen zweier Büchsen (1000 + 2 Ohm) erhalten sein möge. Die Ausschläge in Skalenteilen sind in folgender Tabelle für beide Lagen (p. 234) zusammengestellt.

W	Lage I V_1, V_2	Diff.	Lage II V_2, V_1	Diff.
W_1 = 1000 Ohm W_2 = 1002 Ohm	$\alpha_1 = +\,2{,}0$ $\alpha_2 = -\,2{,}5$	4,5	+ 1,0 − 3,8	4,8

Durch Interpolation zwischen W_1 und W_2 nach Gleichung (129) findet man hieraus:

$$\text{Lage I; } W_{\text{I}} = 1000 + \frac{2{,}0}{4{,}5} \cdot 2 = 1000{,}89$$

Diff. = 0,47

$$\text{„ II; } W_{\text{II}} = 1000 + \frac{1{,}0}{4{,}8} \cdot 2 = 1000{,}42$$

Also im Mittel: $X = 1000{,}65$ Ohm [Gleichung (127)]

$$\text{und } \frac{V_1}{V_2} = 1{,}00023$$

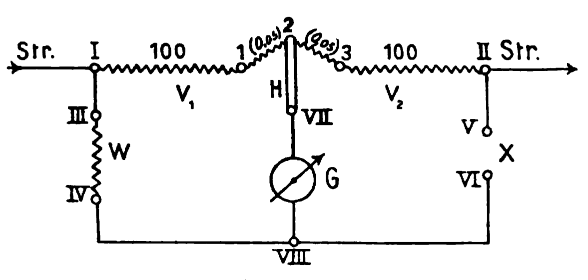
Unter Umständen wird die Messung noch mit umgekehrter Stromrichtung, wiederholt und die so erhaltenen Resultate werden gemittelt.

Die angeführte Messung ist auf Bruchteile von Zehntausendstel genau, falls die Widerstände W mit dieser Genauigkeit genau bekannt sind. Meist wird man jedoch die Interpolation durch Nebenschluß anwenden (p. 237).

b) Interpolation mittelst der Verzweigungsbüchse. Die Verzweigungsbüchsen sind häufig mit einem Zusatzwiderstand zur Interpolation versehen, der entweder zu V_1 oder V_2 zugeschaltet werden kann. Meist beträgt der Zu-

satzwiderstand 2 × ½ Promille (Figur 151), so daß eine Zuschaltung desselben zur einen oder anderen Seite einen Unterschied der Verzweigungswiderstände von 1 Promille erzeugt, während diese gleich groß sind, wenn der Kontakthebel in der Mitte steht.

In Figur 195 ist eine solche Anordnung der Wheatstonschen Brücke mit einem Verzweigungswiderstand V_1, V_2 von 2 × 100 Ohm, der Interpolationswiderstände besitzt, dargestellt. Der Hebel H läßt sich auf die Kontakte 1, 2, 3 einstellen. Zwischen den Klemmen *III*, *IV* befindet sich der Vergleichswiderstand W, zwischen V und *VI* der zu messende Widerstand X, zwischen *VII* und *VIII* das Galvanometer G. An den Klemmen *I* und *II* wird der Meßstrom (*Str*) zugeleitet. Die Verbindung *IV*, *VI* muß entweder möglichst geringen Widerstand im Verhältnis zu W bzw. X haben, oder die Widerstände *IV*, *VIII* und *VI*, *VIII* müssen möglichst gleich gemacht, bzw. gemessen und in Rücksicht gezogen werden. Ebenso müssen die Zuleitungswiderstände *I*, *III* und *II*, V gleich groß sein oder ihre Differenz muß berücksichtigt werden. (Genaueres hierüber siehe später bei der Thomsonschen Brücke). Wenn der Hebel H der Verzweigungsbüchse in der Mitte auf Kontakt 2 steht, sind die beiden Widerstände V_1 und V_2 gleich groß (je gleich 100,05 Ohm). Steht der Hebel auf Kontakt 1, so ist $V_1 = 100$, $V_2 = 100{,}1$; bei der Stellung auf Kontakt 3 ist das Verhältnis umgekehrt.[1])



Figur 195.

Wird der zwischen den Kontakten 1 und 3 der Verzweigungsbüchse liegende Zusatzwiderstand (0,1 Ohm in Figur 195), ausgedrückt in Bruchteilen von V, mit δ bezeichnet (im vorliegenden Beispiel also $\delta = 0{,}1/100 = 10^{-3}$), so lauten die beiden Gleichungen, welche zur Interpolation dienen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Hebel } H \text{ rechts (Kontakt 3):} & V_1(1+\delta)X - V_2 W = \alpha_1 c \\ \text{„ „ links (Kontakt 1):} & V_1 X - V_2(1+\delta) W = \alpha_2 c \;. \end{array}\right\} \quad (180)$$

Hieraus ergibt sich, da δ eine kleine Größe ist:

$$X\frac{V_1}{V_2} = W\left(1 + \delta\,\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}\right) \;. \qquad (181)$$

Ist $\alpha_1 = -\alpha_2$, d. h. gehen die Ausschläge für beide Stellungen des Kontaktes gleichweit nach beiden Seiten, so wird der Klammerfaktor gleich 1.

Beispiel. Bei Vergleichung zweier Widerstände von 1000 Ohm mittelst eines Verzweigungswiderstandes 2 × 1000 Ohm erhielt man bei der Interpolation folgende Ausschläge:

$$\begin{array}{lll} \text{Erste Stellung} & (V_1(1+\delta),\ V_2) & :\ \alpha_1 = -\,3{,}3 \text{ Skalenteile} \\ \text{Zweite „} & (V_1,\ V_2(1+\delta)) & :\ \alpha_2 = +\,0{,}7 \quad \text{„} \\ \hline & & \alpha_1 - \alpha_2 = -\,4{,}0 \text{ Skalenteile.} \end{array}$$

[1]) Besser wäre es für den Gebrauch der Verzweigungsbüchsen zu anderen Zwecken (als Widerstandsbüchsen von 2, 20, 200 usw. Ohm), wenn die Gesamtsumme des Widerstandes nicht 200,1, sondern genau 200 Ohm wäre usw.

Hieraus folgt nach Gleichung (181), da $\delta = 0{,}001$ war,

$$X = \frac{V_2}{V_1} W \left(1 + 0{,}001 \frac{2{,}6}{4{,}0}\right) = 1{,}00065 \frac{V_2}{V_1} W \ .$$

Eine zweite Messung nach dem Umdrehen der Verzweigungsbüchse, so daß V_1 an der Seite von X, V_2 an der Seite von W liegt, liefert dann, wenn W bekannt ist, den Wert von X und von V_1 / V_2 in der früher angegebenen Weise.

Für genaue Messungen ist aber das Intervall von ein Promille zur Interpolation meist etwas groß, so daß es in diesem Falle besser ist, die Interpolation durch Nebenschluß vorzunehmen. Man kann dann mit kleineren Galvanometerausschlägen arbeiten, was im allgemeinen vorzuziehen ist. Doch hat die hier angegebene Methode der Interpolation den Vorzug der Bequemlichkeit.

c) Interpolation durch Nebenschluß. Der Nebenschluß kann an irgendeinen der Widerstände der Brücke gelegt werden. Es handelt sich hier darum, durch Interpolation aus zwei Nebenschlüssen (N_1 und N_2), welche Ausschläge (α_1 und α_2) ergeben, denjenigen Nebenschluß (N) zu finden, bei welchem kein Ausschlag des Galvanometers erfolgen würde.

Wird zu einem Widerstand r ein Nebenschluß N gelegt, so ist der Gesamtwiderstand R:

$$R = \frac{Nr}{N + r} = \frac{1}{\dfrac{1}{r} + \dfrac{1}{N}} \ . \tag{182}$$

Die genaue Interpolationsformel lautet demgemäß:

$$\frac{1}{\dfrac{1}{r} + \dfrac{1}{N}} = \frac{1}{\dfrac{1}{r} + \dfrac{1}{N_1}} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}\left(\frac{1}{\dfrac{1}{r} + \dfrac{1}{N_2}} - \frac{1}{\dfrac{1}{r} + \dfrac{1}{N_1}}\right) \ . \tag{183}$$

Ist N, N_1, N_2 groß gegen r, so daß die quadratischen Glieder von r / N usw. gegen 1 zu vernachlässigen sind, so erhält man die angenäherte Interpolationsformel:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_1} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}\left(\frac{1}{N_2} - \frac{1}{N_1}\right) \ , \tag{184}$$

d. h. man interpoliert zwischen den reziproken Werten der Nebenschlüsse. Sind weiterhin die Differenzen $N_2 - N_1$ klein genug gegen N, so kann auch die direkte Interpolation zwischen den Nebenschlüssen selbst angewendet werden, d. h. man kann setzen

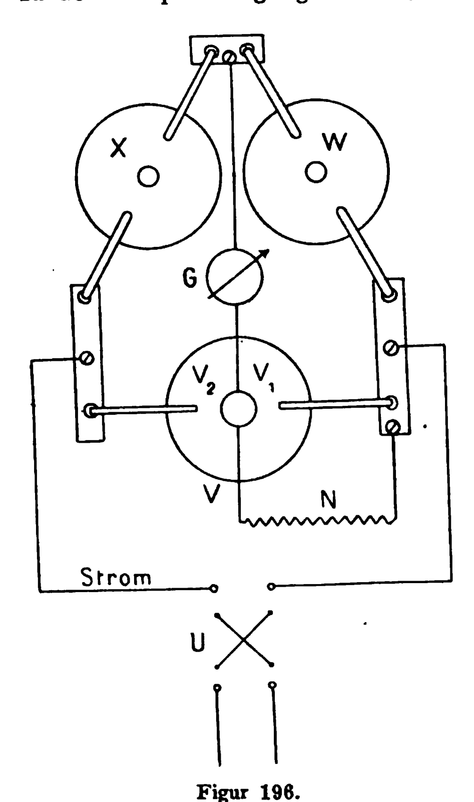
$$N = N_1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}(N_2 - N_1) \ . \tag{185}$$

Wird der Nebenschluß N statt an den zu messenden Widerstand X oder den Vergleichswiderstand W, an den einen der Verzweigungswiderstände (V, Figur 194) gelegt und bleibt er beim Vertauschen desselben liegen, ohne mitvertauscht zu werden, so gilt, wenn N_{I} und N_{II} wieder die Nebenschlüsse in den beiden Lagen I und II bedeuten, in genügender Annäherung (wenn $X > W$ ist):

$$\left.\begin{aligned} X &= W\left[1 + \frac{V}{2}\left(\frac{1}{N_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{N_{\mathrm{II}}}\right)\right] \ , \\ \frac{V_1}{V_2} &= 1 + \frac{V}{2}\left(\frac{1}{N_{\mathrm{II}}} - \frac{1}{N_{\mathrm{I}}}\right) \ . \end{aligned}\right\} \tag{186}$$

Da $\frac{V}{N}$ klein ist, kann in den Gleichungen für V ein runder Betrag gesetzt werden. Wenn dagegen der Nebenschluß mit vertauscht ist, gelten die früheren Gleichungen (127).

Nebenschlüsse können nur dann Anwendung finden, wenn der Widerstand, zu dem sie parallel gelegt werden, nicht selbst schon sehr groß ist. Bei einem Widerstand von 1000 Ohm müßte man z. B. für eine Änderung von ein Promille schon einen Nebenschluß von 1 Million Ohm anlegen. In diesem Falle bringt man den Nebenschluß besser an dem Verzweigungswiderstand an, den man dann kleiner wählt.



Figur 196.

Dies letztere ist auch schon zur Erreichung einer größeren Empfindlichkeit ratsam (p. 226).

Beispiel. Vergleichung zweier Widerstände X und W von je 1000 Ohm mittelst eines Verzweigungswiderstandes V_1, V_2 von 2 × 10 Ohm (Figur 196). X sei größer als W, so daß der Nebenschluß N in der Lage I (in der Figur gezeichnete Lage) an V_1 zu legen ist, und zwar zur Änderung um ein Promille im Betrag von 10000 Ohm.

Im folgenden ist das Schema einer vollständigen Messung mit Stromkommutierung gegeben (vgl. auch Figur 196), wobei die beiden Stellungen des Stromwenders U mit 1 und 2 bezeichnet sind. ($V//N$ bedeutet: N parallel zu V usw.) Der Nebenschluß ist in Lage II nicht mit vertauscht, so daß N in der Lage II nicht parallel zu V_1 sondern zu V_2 liegt.

Lage I (V_1, $V_2//N$).

N Ohm	$1/N$		Ausschlag, Skalenteile 1	2	1—2
10000	0,000100	α_1	− 5,7	+ 5,9	− 11,6
∞	0	α_2	+ 4,2	− 4,2	+ 8,4
			$\alpha_2 - \alpha_1$		20,0

Lage II (V_2, $V_1//N$).

N Ohm	$1/N$		Ausschlag, Skalenteile 1	2	1—2
10000	0,000100	α_1	− 2,2	+ 2,4	− 4,6
20000	0,000050	α_2	+ 7,6	− 7,2	+ 14,8
			$\alpha_2 - \alpha_1$		19,4

In Lage I ist der eine der beiden Nebenschlüsse unendlich, d. h. es ist bei der betreffenden Beobachtung kein Nebenschluß angelegt. Man findet dann durch Interpolation (p. 287) für:

$$\text{Lage I;}\ \frac{1}{N_I} = 0 + \frac{8,4}{20,0} \cdot 0,000100 = 0,000042$$

$$\text{„ II;}\ \frac{1}{N_{II}} = 0,000050 + \frac{14,8}{19,4} \cdot 0,000050 = 0,000088 \quad .$$

Da $V = 10$ Ohm ist, ergibt sich daher nach Gleichung (186), wenn $W = 1000$ Ohm ist,

$$X = 1000 \left\{ 1 + 10 \frac{0,000042 + 0,000088}{2} \right\} = 1000,65$$

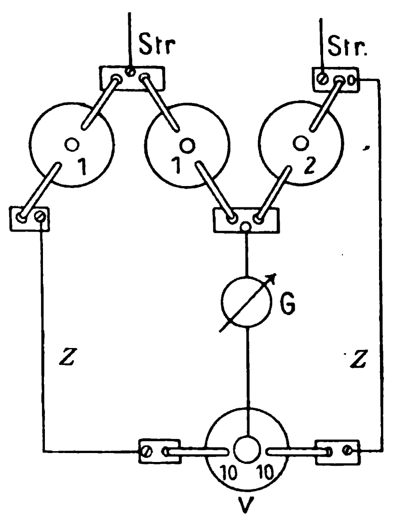
$$\frac{V_1}{V_2} = 1 + 10 \frac{0,000088 - 0,000042}{2} = 1,00023 \quad .$$

(Vgl. auch das Beispiel p. 285).

d) Messung mit Ausschlägen. Bei manchen Messungen, wie z. B. häufig bei Strahlungsmessungen mit dem Bolometer, mißt man eine Widerstandsänderung durch den Ausschlag des Galvanometers, führt ihn also nicht auf null zurück. Diese Messung bietet aber eine wesentlich geringere Genauigkeit; die Skala muß auf irgendeine Weise geeicht werden, sei es mittelst bekannter Widerstandsänderungen oder durch eine bekannte Temperaturänderung des Bolometers.

6. Messung im Verhältnis 1:10. Bei der Messung im Verhältnis 1:10 finden dieselben Interpolationsmethoden Anwendung, wie bei der Messung im Verhältnis 1:1; nur kann keine Vertauschung der Verzweigungswiderstände vorgenommen werden, weil die beiden Zweige im Verhältnis 1:10 stehen. Daher kann auch nur in einer Lage gemessen werden. Das Verhältnis der Büchsen V_1, V_2 muß besonders bestimmt werden (s. unten).

7. Herstellung des Verhältnisses 1:10. Man kann das Verhältnis 1:10 der Verzweigungswiderstände V_1 und V_2 durch Aneinanderreihung von Büchsen herstellen, die vorher mittelst der Wheatstoneschen Methode im Verhältnis 1:1 verglichen waren. Es werden z. B. drei Büchsen von 1 Ohm, deren eine als Einheit zugrunde gelegt wird, verglichen, dann wird die Summe von zwei derselben mit einer solchen von 2 Ohm (Figur 197), ferner die Summe 1 + 1 + 1 + 2 mit einer Büchse von 5 Ohm, und die Summe 1 + 1 + 1 + 2 + 5 mit einer solchen von 10 Ohm verglichen. Alle diese Vergleichungen können im Verhältnis 1:1 mit einer Verzweigungsbüchse V (Figur 197) nach den vorstehend beschriebenen Methoden ausgeführt werden. Man erhält so eine Reihe Vergleichungen im Verhältnis 1:1, aus denen der Wert der Büchse von 10 Ohm im Verhältnis zu derjenigen von 1 Ohm abgeleitet werden kann. Die Büchse von 10 Ohm und eine von 1 Ohm bilden dann die für die vorliegende Messung im Verhältnis 1:10 zu benutzenden Verzweigungswiderstände. In gleicher Weise verfährt man auch, wenn andere Verhältniszahlen gebraucht werden.

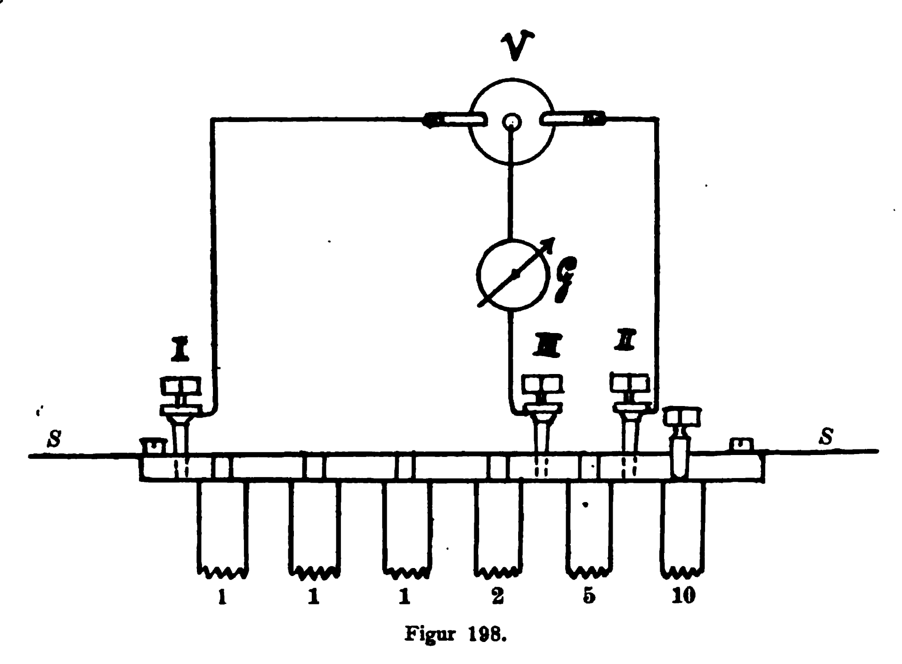


Figur 197.

Die Verzweigungswiderstände 1 : 10 kann man benutzen, um von 1 Ohm auf 10 Ohm und von diesem Wert weiter in derselben Weise auf 100, 1000 usw. Ohm zu gelangen. Um zu niederen Dekaden überzugehen, muß man die Thomsonsche Brücke anwenden (s. später). Damit durch die fortgesetzte Multiplikation im Verhältnis 1 : 10 keine größeren Fehler entstehen, muß dieses Verhältnis möglichst genau bestimmt und die Bestimmung öfter wiederholt werden.

Wenn die Messung keine so große Genauigkeit erfordert, kann man sehr bequem zu demselben Zweck einen Widerstandskasten anwenden, dessen Kalibrierung alle gewünschten Widerstandsverhältnisse leicht ergibt.

Kalibrierung eines Widerstandskastens. Bei einem Widerstandskasten sind die zu vergleichenden Widerstände bereits hintereinander geschaltet. Bei Kurbelrheostaten handelt es sich um Dekaden, deren einzelne Widerstände gleich groß sind.



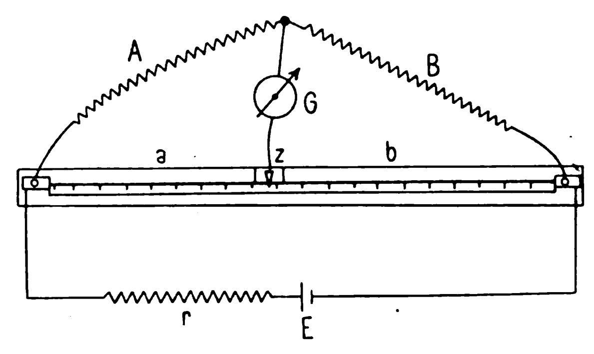
Figur 198.

In Figur 198 ist für einen Stöpselrheostaten die Vergleichung der Widerstände 1 + 1 + 1 + 2 mit 5 dargestellt unter Benutzung von Abzweigstöpseln (I, II, III) und einer Verzweigungsbüchse (von zweckmäßig 2 × 10 Ohm). Wenn man die Vertauschung der Verzweigungsbüchse derart vornimmt, daß man die Stöpsel I und II vertauscht, so werden auch die von der Verzweigungsbüchse zu diesen Stöpseln führenden Zuleitungen eliminiert. Sind keine Abzweigstöpsel vorhanden, so muß man die beiden Zuleitungen klein im Verhältnis zu 10 Ohm wählen und möglichst gleich machen; eventuell muß man sie messen und in Rechnung setzen (p. 236).

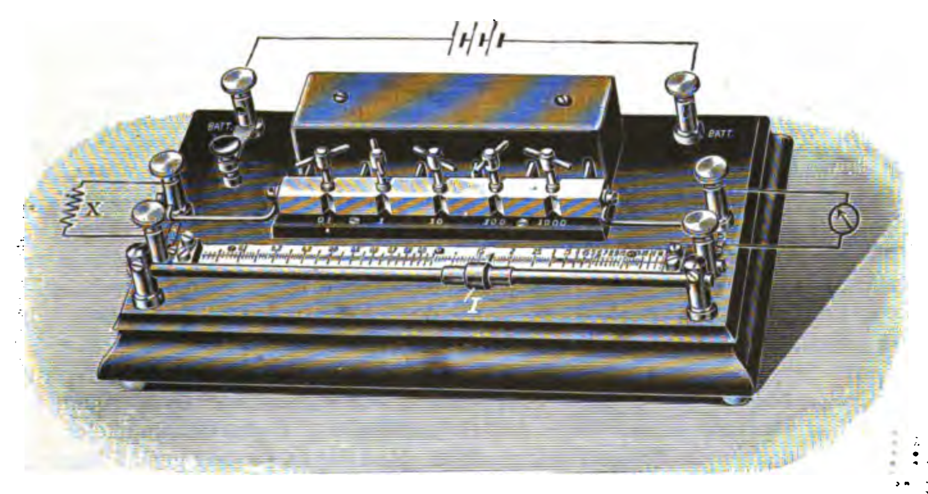
Der Strom S kann an den Endklemmen des Rheostaten zugeleitet werden, wenn die übrigen Stöpsel gesteckt sind. Die Widerstände derselben kommen dann nicht in Betracht, da sie in dem äußeren Stromkreis liegen.

8. Einfachere Verfahren der Wheatstoneschen Brücke. Die einfachste Form der Wheatstoneschen Brücke besteht in einem Schleifdraht, der entweder gestreckt oder auf einem Zylinder aufgewunden ist (Walzenbrücke von Kohlrausch). Auf dem Schleifdraht, der durch Anwendung bekannter Widerstände (Rheostaten) kalibriert sein muß, ist ein Kontakt verschiebbar, dessen Stellung auf einer Teilung

abgelesen werden kann. Figur 199 zeigt eine solche einfache Brücke. Die beiden Teile *a* und *b* der Brücke bilden die Verzweigungswiderstände V_1, V_2 (Figur 194); durch Verschieben des Kontaktes *z* auf dem Brückendraht läßt sich schnell das Verhältnis der Widerstände *A* und *B* ermitteln. Stromquelle und Galvanometer können auch gegeneinander vertauscht sein. Bequem ist es, wenn das Verhältnis *a* : *b* direkt auf der Teilung angegeben ist, wie es bei der von Hartmann & Braun nach Angabe von F. Kohlrausch ausgeführten Brücke nach Figur 200 der Fall ist. Hat die Skala des Brückendrahtes dagegen eine gleichmäßige Teilung (z. B. in Millimeter), so kann dies Verhältnis z. B. den „Obachschen Hilfstafeln, München 1879" entnommen werden (vgl. auch Kohlrauschs Leitfaden der Phyik). Sind *a* und *b* in Millimeter die beiden Teile des Brückendrahtes (Figur 199), in



Figur 199.



Figur 200.

welche die Gesamtlänge desselben durch den Kontakt *z* geteilt wird und ist die Summe $a + b = 1000$ mm, so ergibt sich für das Verhältnis beider Teile:

$$\frac{a}{b} = \frac{a}{1000 - a}.$$

In den Tabellen ist die Größe des Bruches für verschiedene Werte von *a* (von Millimeter zu Millimeter fortschreitend) angegeben; für $a = 500$ ist z. B. das Verhältnis 1; folgende Zusammenstellung gibt einige zusammengehörige Werte:

$a =$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\frac{a}{b} =$	0	0,1111	0,2500	0,4286	0,6667	1,0000	1,500	2,333	4,000	9,00	∞

Bei der Walzenbrücke (Figur 201, 202), die besonders auch zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten mittelst Wechselstromes benutzt wird, kann der Schleifdraht eine erheblich größere Länge erhalten, da er auf eine mittelst eines Handgriffes *K* drehbare Walze *W* aus Ebonit, Marmor usw. aufgewickelt ist.

Bequem ist eine Schleifdrahtvorrichtung (bzw. Walzenbrücke), bei welcher bereits eine Anzahl Vergleichswiderstände (0,1, 1, 10, 100, 1000 Ohm) vorhanden sind, wie es in Figur 200 angegeben ist, so daß nur der zu messende Widerstand angelegt zu werden braucht (an den Klemmen *X*). Die Figur zeigt eine einfache Brücke gemäß Figur 199, bei der *I* den verschiebbaren Kontakt (*z* in Figur 199) bedeutet. Man hat dann eine zum Messen direkt verwendbare Wheatstonesche Brückenanordnung.

In der schematischen Figur 201, welche die Schaltungsweise der Walzenbrücke zeigt, bedeutet *E* die Stromquelle, *r* einen Ballastwiderstand, *R* den Vergleichswiderstand, mit welchem der zu messende Widerstand *X*, welcher zwischen die Klemmen 1 und 2 geschaltet wird, verglichen werden soll. Auf der Achse der Walze *W* schleifen Bürsten, welche nicht gezeichnet sind. Der Umfang der Walze ist mit einer Teilung in 100 Teile versehen, an welcher mittelst der feststehenden Marke *i* die Bruchteile der Umdrehung abgelesen werden können. Auf dem Drahte der Walze schleift ein um die Achse *n* drehbares Kontakträdchen, dessen Stellung an einer Skala *S* abgelesen und durch welches der Strom zugeführt wird. Durch *S* ist die Anzahl der ganzen Umdrehungen der Walze bestimmt. Der Draht muß natürlich, wie auch bei der einfachen Brücke (Figur 199, 200), mittelst eines bekannten Widerstandssatzes oder in irgendeiner anderen Weise kalibriert sein, wenn die Messung auf einige Genauigkeit Anspruch machen soll. Die perspektivische Ansicht der Walzenbrücke, wie sie nach Angabe von F. Kohlrausch z. B. von Hartmann & Braun geliefert wird, zeigt Figur 202.

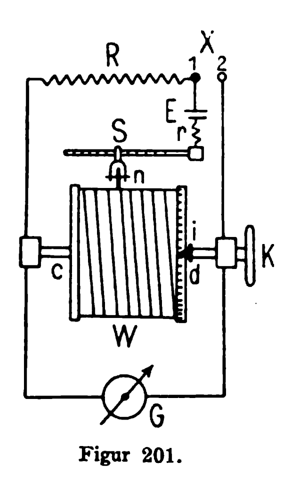
Die Genauigkeit der Messung kann erheblich gesteigert werden, daß an den Enden *c*, *d* des Walzenwiderstandes (Figur 201) noch bekannte größere Widerstände angebracht werden, von denen der Meßdraht nur einen Bruchteil bildet. Zweckmäßig ist es, wenn diese Zusatzwiderstände durch Stöpsel abgeschaltet werden können. Die Länge des Walzendrahtes kann dadurch je nach Bedürfnis verändert werden. Beispielsweise können diese Zusatzwiderstände je einen Betrag von 4,5 mal desjenigen des Widerstandes des Walzendrahtes haben und durch die Stöpselvorrichtung (Figur 203) nach Belieben beide der einen oder anderen Seite des Walzendrahtes oder einzeln jeder Seite zugeschaltet werden. Die Zusatzwiderstände befinden sich zwischen den Kontaktstücken 3, 3′ und 4, 4′ (*w* und *w*′ sind die beiden Teile des Brückendrahtes, *P* das Galvanometer. Die Pfeile (*b*) bedeuten die Stromzuleitung). Wird dann die Stöpselung gemäß Figur 204 vorgenommen, so sind die Zusatzwiderstände ausgeschaltet; bei der Anordnung nach Figur 205 sind sie auf beide Seiten des Walzendrahtes verteilt, bei Figur 206 dagegen nur der linken Seite zugeschaltet.

Auch bei der Schleifdraht-, bzw. Walzenbrücke wird, wie bei den vorstehend beschriebenen Methoden, die Gleichgewichtsstellung der Brücke am besten durch Interpolieren aus zwei zu dieser Stellung benachbarten Stellungen gefunden.

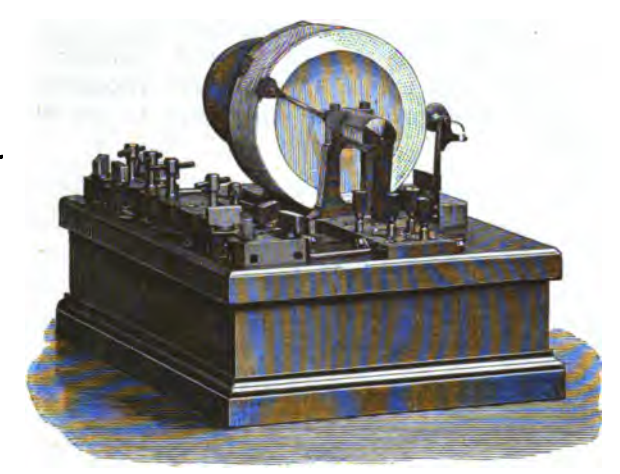
In ähnlicher Weise lassen sich auch mit dem Universalgalvanometer[1]) von Siemens & Halske (Figur 207 und 208) bequeme Widerstandsmessungen ausführen. Dieses Instrument kann je nach der Schaltung zu Widerstands-, Strom- und Spannungsmessungen dienen, ferner zur Fehlerbestimmung in Leitungen usw. Figur 207 zeigt schematisch die Schaltungen innerhalb des Instrumentes. Auf dem am Umfang der Bodenplatte angebrachten Schleifdraht gibt eine Teilung meist direkt das Verhältnis $a:b$ an (p. 241). Durch Stöpselung der Verbindung *III*, *IV* und Herausnehmen des Kurzschlußstöpsels zum Galvano-

---

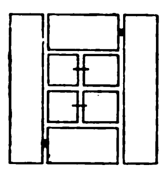
[1]) A. Raps, Elektrot. Ztschr. 18. 198. 1897.



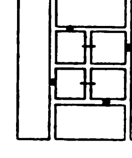
Figur 201.



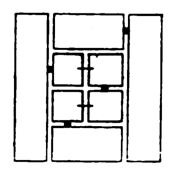
Figur 202.



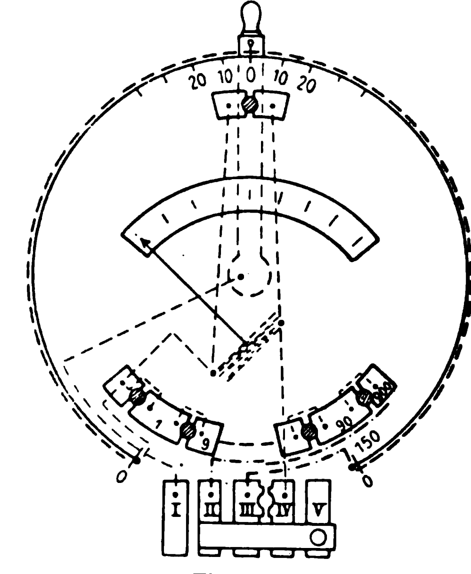
Figur 204.



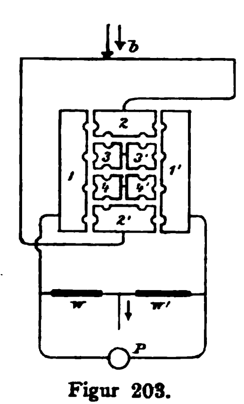
Figur 205.



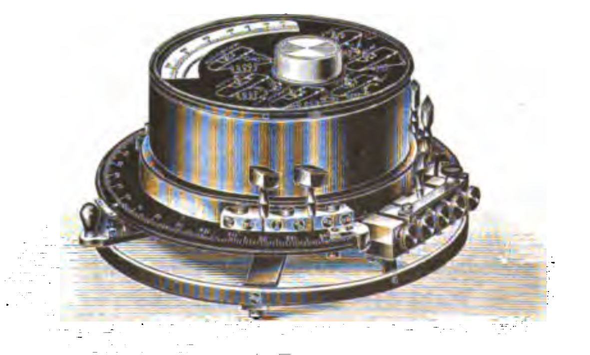
Figur 206.



Figur 207.

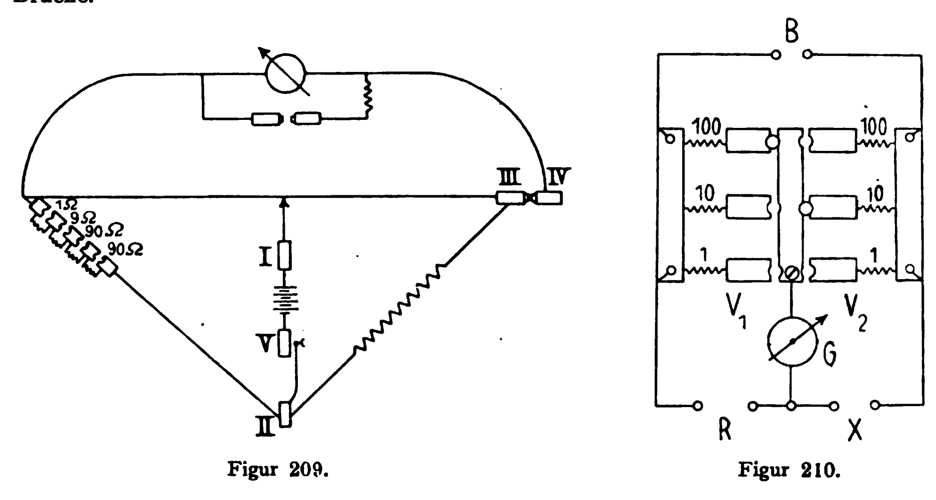


Figur 203.



Figur 208.

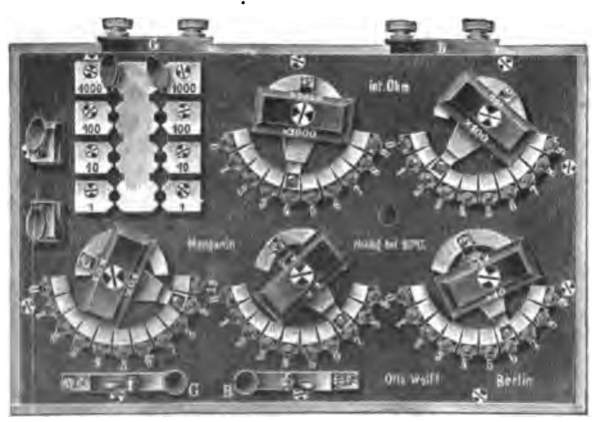
meter erhält man die Widerstandsschaltung nach Figur 209. Zwischen Klemme *I* und *V* wird die Batterie angelegt, zwischen *II* und *III* der zu messende Widerstand, *II* und *V* können durch Niederdrücken eines Stöpsels verbunden werden. Wie man sieht, erhält man so die Schaltung der Wheatstoneschen Brücke.



Figur 209. Figur 210.

Messung mit Rheostaten. Zur genaueren Messung nach der Wheatstoneschen Brückenmethode werden auch verschiedene Rheostatenkombinationen benutzt, die Anwendnung finden können, wenn es sich nicht um Messungen höchster Präzision handelt, für welche man, wie erläutert, Normalwiderstände verwenden muß (siehe p. 233).

Eine Kombination von Verzweigungswiderständen zeigt Figur 210. Die Widerstände 1, 10, 100 Ohm können wahlweise geschaltet werden, wobei auch bei der Messung im Verhältnis 1 : 1 leicht die Vertauschung vorgenommen werden kann. Die Stöpselung der Zeichnung entspricht der Messung im Verhältnis 1 : 10; *R*, *X*, *G*, V_1, V_2 haben die früher angegebene Bedeutung; bei *B* wird die Batterie angelegt.



Figur 211.

Eine Brückenschaltung von O. Wolff mit Kurbelwiderständen von 5 Dekaden, eingerichtet bis zur Messung im Verhältnis 1 : 1000 zeigt Figur 211. Der Meßrheostat kann in der Brücke selbst kalibriert werden. Diese feste Anordnungen besitzen aber auch gewisse Nachteile, da man in den Vern wendungsgebieten etwas beschränkt ist.

9. Wahl der Verzweigungswiderstände. Aus den früher mitgeteilten Empfindlichkeitsbetrachtungen geht hervor, daß es am günstigsten ist, möglichst kleine Verzweigungswiderstände zu benutzen, die aber dann auch die ausreichende Strombelastung aushalten müssen, damit der zu messende Widerstand die ge-

wünschte Stromstärke besitzt. Der Faktor m in dem die Meßempfindlichkeit bestimmenden Bruch

$$\frac{1}{\sqrt{1+m}}$$

(vgl. Gleichung 118, 121, p. 228, 230) soll möglichst klein sein (im Grenzfall null); denn die Meßempfindlichkeit nimmt proportional $1/\sqrt{1+m}$ ab.

Aus der folgenden Zusammenstellung ergibt sich die Veränderlichkeit der Empfindlichkeit als Funktion von m.

$m = V_1 : X$	Empfindlichkeit $1 : \sqrt{1+m}$
0,1	0,95
1	0,71
2	0,58
10	0,30
100	0,10

Beispiel. Vergleichung zweier Widerstände von 10 Ohm (also $n = 1$), wobei der Meßwiderstand mit 0,01 Ampere belastet sein soll.

1. Die Vergleichswiderstände V haben gleichfalls 10 Ohm Widerstand ($m = 1$), ebenso das (Nadel-)Galvanometer (g). Hauptstrom $J = 0{,}02$ Ampere (Gleichungen 114). Die entsprechende Empfindlichkeit sei mit 1 bezeichnet (Gleichung 118, p. 228).

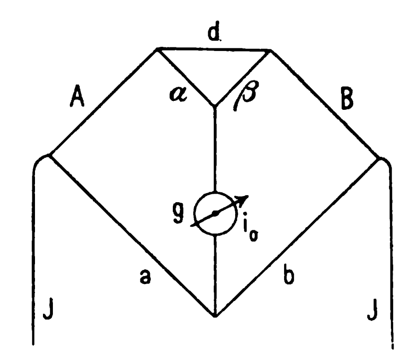
2. V habe nur 1 Ohm Widerstand ($m = 0{,}1$), also $J = 0{,}1$ Ampere, $g = 5$ Ohm; Empfindlichkeit ca. 1,4 mal so groß ($= \sqrt{2/(1+m)}$).

3. V habe 100 Ohm ($m = 10$), also $J = 0{,}01$ Ampere, Belastung von V nur 0,001 Ampere, $g = 55$ Ohm; Empfindlichkeit nur 0,3 derjenigen von Fall 2.

Man sieht also, welchen Einfluß die Wahl passender Widerstände auf die Meßempfindlichkeit besitzt und muß daher die Widerstandsverhältnisse den jeweiligen Umständen möglichst günstig anzupassen suchen. Doch hat es keinen Zweck, m noch kleiner als 0,1 zu wählen, da man dann nicht mehr viel gewinnt.

III. Thomsonsche Brückenmethode.

Wenn sich die zu vergleichenden Widerstände nicht direkt hintereinander verbinden lassen, also z. B. örtlich getrennt sind, oder wenn diese Verbindung beträchtlichen Widerstand besitzt (wie z. B. bei Widerständen mit besonderen Potentialzuleitungen), so muß dieser Verbindungswiderstand überbrückt werden. An Stelle der Wheatstoneschen Methode tritt dann die von Thomson (Lord Kelvin) angegebene Schaltungsweise[1]), wenn man es nicht vorzieht, die Differentialmethode anzuwenden (siehe später).



Figur 212.

Die Schaltung der Thomsonbrücke zeigt Figur 212 schematisch im Prinzip, während sie Figur 213 für zwei mit Potentialzuleitungen p versehene Widerstände veranschaulicht.

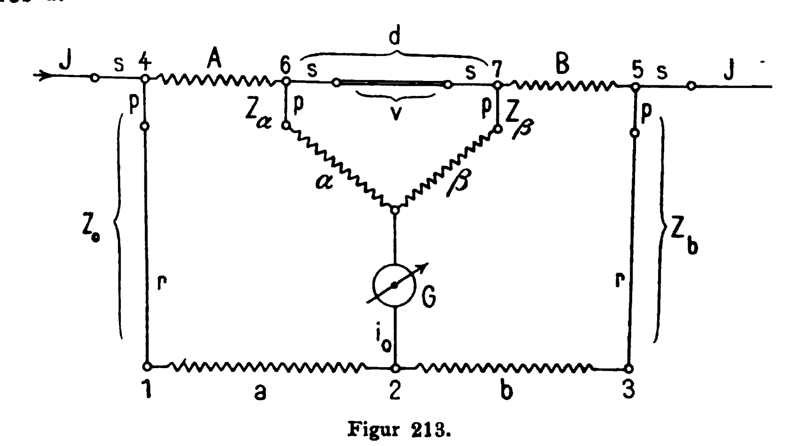
---

[1]) W. Thomson, Phil. Mag. 24. 149. 1862. Vgl. auch spätere Abänderungen der Methode: M. Th. Edelmann, Elektrot. Ztschr. 22. 157. 1901; J. H. Reeves, Phil. Mag. 41. 414. 1896; R. Appleyard, ebenda 506; F. E. Smith, Coll. Res. des National Physical Laboratory, Teddington 4. 184. 1908.

A und B sind die zu vergleichenden Widerstände, a und b die Verzweigungswiderstände mit den Zuleitungen z_a und z_b (Figur 213), α und β sind die sogenannten Überbrückungswiderstände, die gleichfalls im Verhältnis $A:B$ stehen. Hierdurch ist dasselbe erreicht, als wenn der Galvanometerdraht an derjenigen Stelle der Verbindung d zwischen A und B angelegt wäre, die diesen Widerstand im Verhältnis $A:B$ teilt. z_α und z_β sind die Zuleitungen von α und β, p und s die Potential- und Stromzuleitungen zu den zu vergleichenden Widerständen A und B (siehe p. 224).

Der Galvanometerkreis wird vom Strom i_0 durchflossen, wenn die Brücke nicht völlig abgeglichen ist; im Gleichgewicht ist der Strom null. Die Hauptstromstärke J im unverzweigten Stromkreis soll wieder als unveränderlich angenommen werden, wenn die Widerstände der Brücke kleine Veränderungen erleiden; dies wird im allgemeinen schon dadurch erreicht, daß im Hauptstromkreis größere Ballastwiderstände vorhanden sind.

Die Empfindlichkeitsbetrachtungen usw. sind ganz ähnlich, wie bei der Wheatstoneschen Brücke, nur werden sie noch etwas kompliziert durch das Hinzutreten der Überbrückungswiderstände α, β, sowie des Verbindungswiderstandes d.



Figur 213.

Die Stromstärke i_0 im Galvanometerkreis ist nach dem Kirchhoffschen Gesetz der Stromverzweigung durch folgende Formel gegeben:

$$i_0 = J\frac{Z}{N} = J\frac{Ab - aB + \frac{d}{\alpha+\beta}[b(A+\alpha) - a(B+\beta)]}{\left(g + \frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}\right)(A+a+B+b) + (A+a)(B+b) + \frac{d}{\alpha+\beta}C}, \quad (187)$$

in welcher zur Abkürzung gesetzt ist:

$$C = [g(A+a+\alpha+B+b+\beta) + (A+a+\alpha)(B+b+\beta)] \quad (188)$$

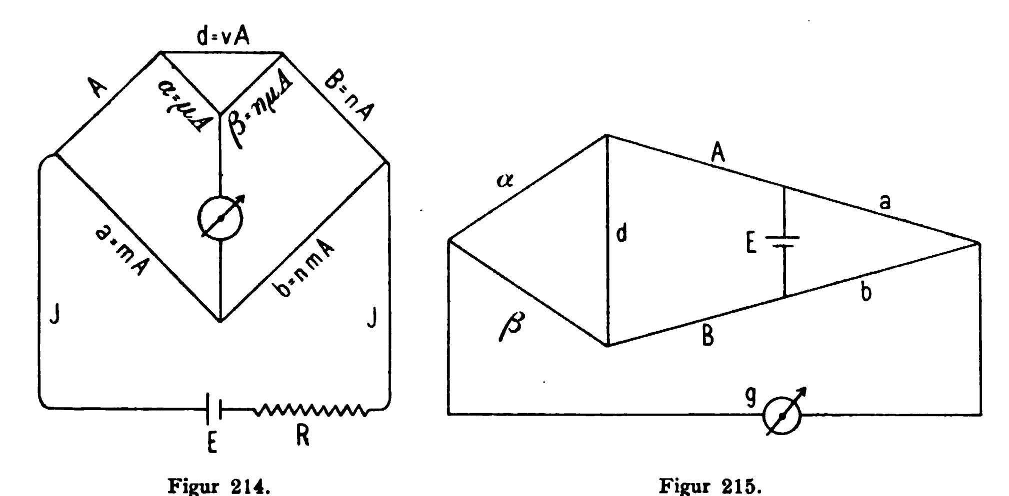
Die Stromlosigkeit im Galvanometer wird erreicht, wenn $Z = 0$ ist, d. h. für:

$$Ab - aB + \frac{d}{\alpha+\beta}[b(A+\alpha) - a(B+\beta)] = 0 \quad . \quad (189)$$

Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn die Beziehung:

$$A:B = a:b = \alpha:\beta \quad (140)$$

erfüllt ist; ebenso aber auch für verschiedene andere Fälle. Hieraus ergeben sich verschiedene Meßmethoden, die später näher diskutiert werden sollen. Zunächst möge aber die Meßempfindlichkeit der THOMSONschen Brücke in gleicher Weise behandelt werden, wie es für die WHEATSTONEsche Brücke geschehen ist.



Figur 214. Figur 215.

1. Empfindlichkeit der Thomsonbrücke. Alle Widerstände der Brücke sollen wieder auf den zu messenden Widerstand A zurückgeführt werden, und zwar unter der Voraussetzung, daß die Bedingung $A:B = a:b = \alpha:\beta$ nahe erfüllt ist. Dann sei, wie es in Figur 214 dargestellt ist:

$$\left.\begin{array}{lll} A = A & B = n\,A & d = \nu\,A \\ a = m\,A & b = n\,m\,A & \\ \alpha = \mu\,A & \beta = n\,\mu\,A & \end{array}\right\} \quad (141)$$

Der Widerstand W der Brückenanordnung, der, wie Figur 215 zeigt, für das Galvanometer g als äußerer Widerstand anzusehen ist, wird dann:

$$W = \frac{1 + m + \mu}{1 + \frac{1}{n}} A \quad . \qquad (142)$$

Für den günstigsten Widerstand des Galvanometers gelten wieder dieselben Betrachtungen wie früher und man erhält, wenn K die auf p. 228 angegebene Bedeutung besitzt, für die Meßempfindlichkeit beim:

1. Nadelgalvanometer:

$$c = \frac{K}{2\sqrt{\left(1 + \frac{1}{n}\right)(1 + m + \mu)}} \cdot \left(\frac{2\sqrt{l}}{1 + l}\right)^{1)} \qquad (143)$$

$$g = l\,W$$

[1]) Eine Tabelle für den Faktor $2\sqrt{l}/(1 + l)$ siehe p. 228.

2. Drehspulgalvanometer:

$$c = \frac{K}{\sqrt{\left(1+\frac{1}{n}\right)(1+m+\mu)}} \cdot \left(\frac{\sqrt{l}-k}{1+k}\right) ,$$

$g = k\,W$, $r_a = l\,W$ (Widerstand des äußeren Schließungskreises)

wobei in beiden Fällen die oben für W angegebene Gleichung gilt (142).

Für $l = 1$ und $k = 0$ (günstigste Schaltung der Galvanometer) werden die Klammerfaktoren gleich 1.

Für $\mu = 0$ ergeben sich hieraus die für die Wheatstonesche Brücke abgeleiteten Formeln, die einen Spezialfall der obigen Beziehungen darstellen.

Die Empfindlichkeit der Thomsonbrücke ist unter sonst gleichen Verhältnissen, vorausgesetzt daß die Schaltung des Galvanometers stets passend gewählt wird, um den Faktor:

$$F = \sqrt{\frac{1+m}{1+m+\mu}} = \sqrt{\frac{1}{1+\frac{\mu}{1+m}}} \tag{143a}$$

kleiner, als bei der Wheatstoneschen Brücke. Diese Verringerung der Empfindlichkeit rührt von den Überbrückungswiderständen α und β her.

Wenn in der Gleichung für F die Größe m klein gegen 1 ist, erhält man:

$$F = \sqrt{\frac{1}{1+\mu}} ,$$

also eine ähnliche Formel wie bei der Wheatstoneschen Brücke $\left(\sqrt{1/(1+m)}\right)$

Beispiel. Diese Verhältnisse mögen durch zwei Beispiele näher erläutert werden, und zwar:

1. für $A = 0{,}001$ und $B = 0{,}01$ Ohm (Vergleichung $1:10$)
2. für $A = B = 1$ Ohm (Vergleichung $1:1$) .

Die Größe der Verzweigungs- und Überbrückungswiderstände geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor, in welcher der Faktor

$$\frac{1}{\sqrt{\left(1+\frac{1}{n}\right)(1+m+\mu)}} \tag{144}$$

mit ϱ bezeichnet ist.

Beispiel für die Thomsonbrücke.

	I	II
$A =$	0,001 Ohm	1 Ohm
$B =$	0,01 „	1 „
$a =$	10 „	100 „
$b =$	100 „	100 „
$\alpha =$	30 „	10 „
$\beta =$	300 „	10 „
$n =$	10	1
$m =$	10000	100
$\mu =$	30000	10
$W =$	36 Ohm	55 Ohm
$\varrho =$	0,0048 (0,0095)	0,067 (0,071)

Die eingeklammerten Werte gelten für $\mu = 0$. Die WHEATSTONEsche Methode ($\mu = 0$) könnte im Falle II Anwendung finden, in Fall I dagegen nur unter ganz besonderen Umständen. Im zweiten Falle würde dadurch die Meßempfindlichkeit kaum erhöht werden, während sie im ersten Falle annähernd verdoppelt würde. An der Hand der angegebenen Formeln kann man leicht die Empfindlichkeit für jeden Fall berechnen.

Wenn im ersten Falle statt des günstigsten Galvanometerwiderstandes von 36 Ohm der gleiche Widerstand von 55 Ohm, wie im zweiten (bei Anwendung eines Nadelinstrumentes) benutzt würde, so erhielte man eine nur um ca. 1,5 % kleinere Empfindlichkeit (Tabelle p. 228). Es ist sehr günstig, daß man in zwei so verschiedenen Fällen mit dem Galvanometer in der gleichen Schaltung ohne wesentliche Einbuße an Empfindlichkeit auskommen kann.

2. Verschiedene Methoden zur Ermittellung des Verhältnisses $A:B$.[1]) Beseitigt man bei der Thomsonbrücke die Verbindung d (Figur 212 ff.), so erhält man eine einfache (WHEATSTONEsche) Brücke zur Vergleichung der Widerstände $A + \alpha$ und $B + \beta$ mittelst der Verzweigungswiderstände a und b. Dieser Umstand kann zur Abgleichung der Widerstände vorteilhaft Verwendung finden und wird im folgenden öfter benutzt werden.

Für die weitere Betrachtung ist es zunächst empfehlenswert, die Gleichung (139) $Z = 0$ (p. 246) noch etwas umzuformen. Man kann daraus die beiden folgenden Gleichungen ableiten:

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{b} - \frac{d}{B}\,\frac{B+\beta}{\alpha+\beta}\left[\frac{A+\alpha}{B+\beta} - \frac{a}{b}\right] \text{ oder} \qquad (145)$$

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{b} - \frac{d}{B}\,\frac{\beta}{\alpha+\beta+d}\left[\frac{\alpha}{\beta} - \frac{a}{b}\right] . \qquad (146)$$

Die zweite Gleichung erhält man aus der ersten durch Subtraktion des Ausdruckes

$$\frac{d}{\alpha+\beta+d}\cdot Z \quad ,$$

der ebenfalls null ist, wie Z selbst.

Das Glied, welches den Faktor d enthält, ist als Korrektionsglied anzusehen, da d im allgemeinen sehr klein ist, wenn es sich nicht um die Messung besonders kleiner Widerstände handelt oder die Verbindung aus irgendeinem Grunde einen größeren Widerstand besitzt.

Wenn sich α zu β genau wie a zu b verhält, so verschwindet das Glied mit d vollständig in den obigen Gleichungen; anderenfalls gewinnt es um so größeren Einfluß, je kleiner die zu messenden Widerstände im Vergleich zu d sind. Bei Messung außerordentlich kleiner Widerstände kann d/B aber selbst größer als 1 werden, so daß dann die Abgleichung der Überbrückungswiderstände mit größerer Genauigkeit ausgeführt werden muß, als diejenige der zu messenden Widerstände selbst.

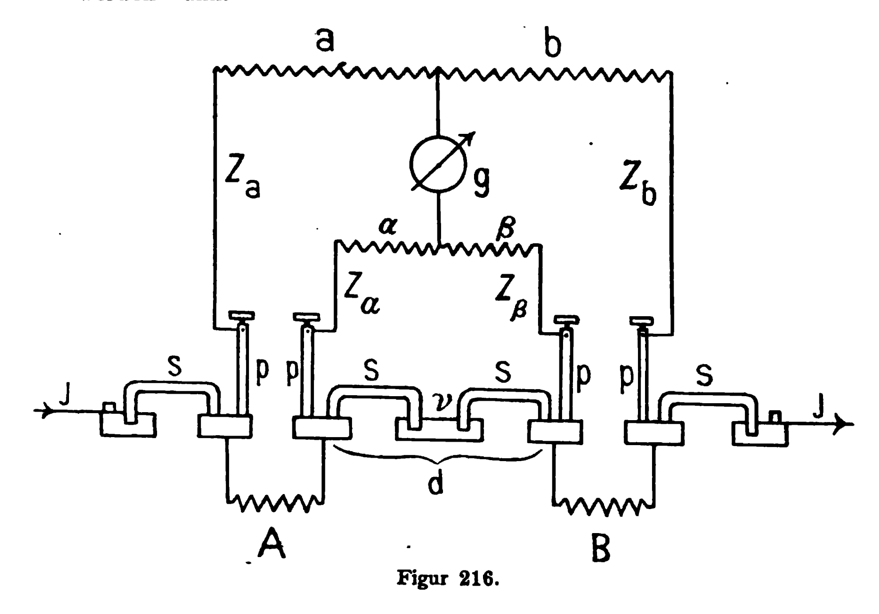
Man kann nun bei der Messung so verfahren, daß man den Klammerfaktor in den Gleichungen (145) und (146) zum Verschwinden bringt, oder aber, daß man die einzelnen Stücke desselben experimentell bestimmt und ihn berechnet. Im ersteren Falle kann entweder durch Abgleichung von $a:b = \alpha:\beta$ allein das Glied zum Verschwinden gebracht werden oder es kann experimentell $A:B = a:b = \alpha:\beta$ abgeglichen werden, wodurch der Faktor ebenfalls verschwindet.

[1]) W. JAEGER, ST. LINDECK, H. DIESSELHORST, Ztschr. f. Instrk. **23**. 33 u. 65. 1903. — W. JAEGER u. H. DIESSELHORST, Wiss. Abh. der Phys.-tech. Reichsanst. **4**. 115. 1904.

Auf diese Weise entstehen drei Methoden zur praktischen Ausführung der Thomsonbrücke:

a) Methode der sukzessiven Abgleichung aller in der Brücke vorkommenden Widerstände,
b) Berechnung des Korrektionsgliedes,
c) Gleichzeitige Interpolation der Verzweigungs- und Überbrückungswiderstände; Abgleichung $a:b = \alpha:\beta$.

Die empfehlenswerteste dieser Methoden ist wohl die erste, weil sie am wenigsten Hilfsmessungen erforderlich macht. Von den anderen wird man besser nur dann Anwendung machen, wenn aus irgendeinem Grunde die erste nicht benutzt werden kann.



Figur 216.

In der Thomsonbrücke sind A und B immer die zu vergleichenden Widerstände, eine andere Anordnung, wie es bei der WHEATSTONEschen Brücke der Fall war, ist hier nicht angängig. Zur Fixierung der Terminologie, welche im folgenden stets befolgt wird, seien nochmals an der Hand der nebenstehenden Figur 216 (siehe auch Figur 213) die Bezeichnungen angegeben:

A	Meßwiderstand	(147)
B	Vergleichswiderstand	
a, b	Verzweigungswiderstände	
α, β	Überbrückungswiderstände	
z_a, z_b	Zuleitungswiderstände zu a und b	
z_α, z_β	Zuleitungswiderstände zu α und β	
d	Verbindungswiderstand.	

Die Strom- und Potentialzuführungen der Widerstände A und B sind mit s und p bezeichnet, die Klemmen bzw. Enden der Zuführungen sind in Figur 213 durch kleine Kreise angegeben, in Figur 216 sind die Bügel der Büchsen und die Verbindungsnäpfe schematisch angedeutet. Der Verbindungswiderstand d setzt sich aus zwei Stromzuführungen s und dem Verbindungstück v zusammen, das zweckmäßig als herausnehmbarer Bügel, dessen Enden in Quecksilbernäpfe eintauchen, eingerichtet ist. Die zu den Überbrückungswiderständen α und β hin-

zukommenden Potentialleitungen p können meist gegen diese Widerstände selbst vernachlässigt werden. Von wesentlicher Bedeutung sind dagegen die Widerstände der Zuleitungen z_a und z_b, die sich aus den Potentialleitungen p und den eigentlichen Zuleitungsdrähten r (Figur 218) zusammensetzen. Während man die letzteren durch Wahl dicker Drähte klein machen kann, ist dies für die Widerstände p nicht stets der Fall, da diese im Widerstand A und B selbst liegen und häufig, wie z. B. bei Widerstandsthermometern, eine nicht zu vernachlässigende Größe besitzen.

Bekannt sind in dieser Anordnung im allgemeinen nur die Verzweigungswiderstände a und b, und zwar zwischen den Punkten 1, 2 bzw. 2, 3 (Figur 218). Die noch hinzukommenden Widerstände z_a und z_b müssen, falls sie in Betracht kommen, besonders bestimmt und berücksichtigt werden.

Auch bei Vergleichung gleich großer Widerstände, wobei A und B wie bei der einfachen Brücke vertauscht werden können und ihr Wert demnach nicht bekannt zu sein braucht, müssen diese Zuleitungswiderstände, soweit sie nicht mit vertauscht werden können, gemessen werden.

a) Sukzessive Abgleichung der Brücke. Was hierunter zu verstehen ist, scheint wohl ohne weiteres klar. Man stellt zunächst alle Widerstandsverhältnisse annähernd richtig her, was stets leicht auszuführen ist, eventuell dadurch, daß vorerst eine rohe Messung für das Verhältnis der Widerstände A und B ausgeführt wird.

Sodann gleicht man in der Brücke durch einen an A, B, a oder b gelegten Nebenschluß so ab, daß das Galvanometer keinen Ausschlag ergibt; zunächst zweckmäßig mit einer geringeren Empfindlichkeit. Dann nimmt man den Bügel v (Figur 218) heraus und gleicht in derselben Weise die Überbrückung α, β durch direkte Stöpselung oder ebenfalls durch Nebenschluß derart ab, daß $(A + \alpha):(B + \beta) = a : b$ wird. Hierauf setzt man v wieder ein und korrigiert die erste Abgleichung und so fort, bis in beiden Stellungen (mit und ohne Bügel) die völlige Abgleichung erreicht ist. Die Abgleichung mit herausgenommenem Bügel braucht im allgemeinen nur mit einer geringeren Genauigkeit ausgeführt zu werden. Man kann leicht durch den Versuch ermitteln, wie genau diese Abgleichung sein muß, indem man das Verhältnis $\alpha : \beta$ um einen bekannten Betrag ändert und zusieht, um wieviel dadurch die Hauptmessung (bei eingetauchtem Bügel) beeinflußt wird. Auch rechnerisch läßt sich diese Beziehung aus den angegebenen Gleichungen leicht ermitteln.

Für die Interpolation des den Ausschlag null ergebenden Nebenschlusses gelten die früher (p. 285) angegebenen Regeln.

Da das Klammerglied in Gleichung (145, 146) bei dieser Methode durch die Abgleichung völlig in Fortfall kommt, so erhält man durch die Messung:

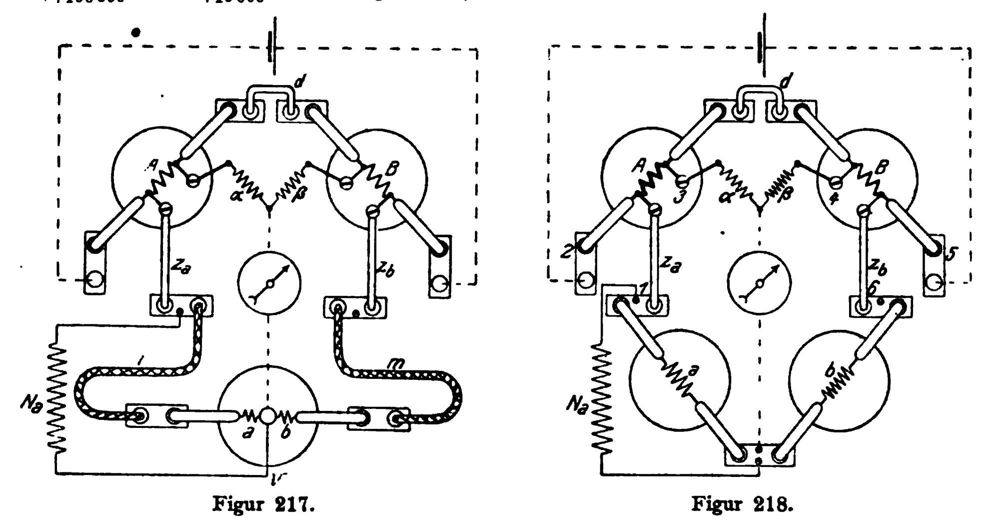
$$\frac{A}{B} = \frac{[a] + z_a}{[b] + z_b} = \left[\frac{a}{b}\right] \left\{ \frac{1 + \frac{z_a}{a}}{1 + \frac{z_b}{b}} \right\} , \tag{148}$$

wo unter $[a]$ und $[b]$ die Verzweigungswiderstände ohne Zuleitung z_a und z_b verstanden sind. Die Gleichung ist also genau dieselbe wie bei der Wheatstoneschen Brücke. Es handelt sich nun noch darum, den Wert von z_a und z_b zu ermitteln. Statt diese Widerstände zu messen, kann man sie ebenfalls in dem Verhältnis $a : b$ abgleichen, was in einfacher Weise dadurch geschieht, daß man die Widerstände a und b bei annähernd abgeglichener Brücke kurz schließt, d. h. die Punkte 1 und 3 (Figur 218) durch einen Bügel von kleinem Widerstand verbindet. Dann hat man eine einfache Brücke für $z_a : z_b = (A + \alpha):(B + \beta)$. Eventuell muß

man, um die Abgleichung vornehmen zu können, die Zuleitungen durch zugeschaltete Widerstände künstlich vergrößern. Wenn auch diese Abgleichung vorgenommen ist, fällt jede Hilfsmessung fort. (Diese Betrachtungen gelten in gleicher Weise für die Wheatstonesche Brücke.)

Um die Zuleitungen dagegen wirklich zu messen, ohne an der ganzen Schaltung wesentliche Änderungen vornehmen zu müssen, kann man so verfahren, daß man den Bügel v herausnimmt und die Verbindung zwischen α und β unterbricht. Schaltet man dann in den Stromkreis J einen Vergleichswiderstand, z. B. je nach der Größe der Zuleitungen 0,01, 0,001 Ohm usw., so kann man mittelst des Kompensationsapparates, oder falls dies genau genug ist, auch mittelst direkter Galvanometerausschläge, die betreffenden Zuleitungen so genau messen, als es die Umstände erfordern.

Beispiele. Als Beispiel sei hier 1.) die Vergleichung zweier Widerstandsbüchsen von 1 Ohm (A und B in Figur 217) für eine Messung im Verhältnis 1 : 1 angeführt, 2.) diejenige zweier Büchsen von kleinem Widerstand A und B ($^1/_{100000}$ und $^1/_{10000}$ Ohm, Figur 218) mit besonderen Potentialklemmen für eine



Figur 217. Figur 218.

Messung im Verhältnis 1 : 10. Im ersteren Falle ist die Einrichtung getroffen, daß die Verzweigungsbüchse a, b nicht umgelegt, sondern daß die Vertauschung mittelst der biegsamen Kabel l, m vorgenommen wird.

Bei 1.) haben die Verzweigungswiderstände (a und b) einen Widerstand von je 100 Ohm, die Überbrückung (α und β) einen solchen von je 10 Ohm, bei 2.) haben a und α je 10, b und β je 100 Ohm. Die Nebenschlüsse N_a dienen in beiden Fällen zur Abgleichung der Verzweigungswiderstände.

Aus der Formel (142) p. 247 berechnet sich der Widerstand W des äußeren Galvanometerkreises für:

$$1.)\ (m = 100,\ \mu = 10,\ n = 1),\ W = \frac{111}{2} A = 55\,A = 55 \text{ Ohm}$$

$$2.)\ (m = \mu = 1000000,\ n = 10),\ W = \frac{2000001}{1{,}1} A = 20 \text{ Ohm} \quad .$$

Der in den Formeln (143), p. 247, für die Meßempfindlichkeit c vorkommende Faktor (144):

$$\varrho = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{1}{n}\right)(1 + m + \mu)}} \tag{149}$$

ist für:

$$1.)\quad \varrho = \frac{1}{\sqrt{222}} = \frac{1}{15}\quad ,$$

$$2.)\quad \varrho = \frac{1}{\sqrt{2200000}} = \frac{1}{1500}\quad ,$$

also im zweiten Falle 100 mal kleiner als im ersten, falls in beiden Fällen $A\,i^2$ denselben Wert hat.

Wird also im ersten Falle eine Meßstromstärke von 0,01 Ampere für den Widerstand von 1 Ohm gewählt, so müßte im zweiten Falle bei Einhaltung der Bedingung $A\,i^2 =$ konst. der Widerstand A ($^1/_{100000}$ Ohm) mit $\sqrt{10}$, also rund 3 Ampere belastet werden. Wollte man dagegen die gleiche Meßempfindlichkeit, wie für den Fall 1, erhalten, so müßte wegen des Faktors ϱ die Stromstärke im zweiten Falle 100 mal größer sein, d. h. ca. 300 Ampere betragen; dies läßt sich noch leicht ausführen, da der Strom infolge der Anwendung einer Nullmethode nicht sehr konstant zu sein braucht. Auch kann man dann für beide Fälle, wie schon früher gezeigt wurde, ohne wesentliche Einbuße an Empfindlichkeit das Galvanometer in derselben Schaltung ($g = 40$ Ohm), bzw. ein Drehspulgalvanometer für denselben Grenzwiderstand (ca. 40 Ohm) anwenden (vgl. p. 228).

Fall 1) (Figur 217). Die Messung und Berechnung geht nach der Abgleichung vollständig analog dem auf p. 238 für die einfache (Wheatstonesche) Brücke angegebenem Beispiel vor sich. Zur Vertauschung der Widerstände a und b dienen die biegsamen Kabel l und m, die Abgleichung der Zuleitungen (p. 251) erfolgt durch Verbindung der Näpfe, in welche die Kabel eintauchen; statt dessen können die Zuleitungen auch gemessen und in Rechnung gesetzt werden (s. später). Bezüglich der Genauigkeit, mit welcher die Abgleichung der verschiedenen Widerstände vorgenommen werden muß, sei noch folgendes angeführt. Beträgt beispielsweise, wie es vorkommen kann, der Widerstand d der Verbindung 0,05 Ohm, so wird der vor dem Korrektionsglied (145, p. 249) stehende Faktor $\frac{d}{B}\cdot\frac{B+\beta}{\alpha+\beta}$ etwa 0,025. Wenn also eine Genauigkeit von 1 Milliontel für die Hauptmessung angestrebt wird, so braucht die Abgleichung des Klammerausdruckes (145) nur auf 40 Milliontel genau zu sein. Bei kleineren Werten von d ist eine entsprechend geringere Genauigkeit erforderlich. Die Zuleitungswiderstände z_a und z_b brauchen nur mit einer geringen Genauigkeit abgeglichen zu werden, da $a = b = 100$ Ohm ist.

Deshalb empfiehlt es sich auch, nicht zu kleine Verzweigungswiderstände anzuwenden, da dann die Zuleitungswiderstände von geringerem Einfluß sind; für genaue Messungen werden Verzweigungswiderstände von 100 Ohm meist am geeignetsten sein.

Wenn die zu vergleichenden Widerstände sehr nahe gleich sind, so daß beim Anlegen des Nebenschlusses an die Verzweigungswiderstände zu große Beträge erforderlich werden, so kann man den Nebenschluß auch an A bzw. B legen.

Dies ist aber nur dann möglich, wenn A und B weder sehr groß noch sehr klein sind.

Mit einem auf 40 Ohm geschalteten Kugelpanzergalvanometer kann man unter den angegebenen Bedingungen (Belastung von A gleich 0,01 Ampere) leicht eine Meßempfindlichkeit von 1 Skalenteil Ausschlag für einige Milliontel Widerstandsänderung erhalten (vgl. (143) p. 247 und die Angaben für die Empfindlichkeit des Galvanometers p. 165).

Ein Drehspulgalvanometer der p. 176 angeführten Art mit 50 Ohm Grenzwiderstand (Klemmenwiderstand ca. 10 Ohm) bei einer (halben) Schwingungs-

dauer von ca. 7 Sekunden und einem Skalenabstand von 3 m gibt unter den oben angeführten Verhältnissen etwa einen Ausschlag von 1 Skalenteil für eine Widerstandsänderung von 25 Milliontel.

Fall 2) (Figur 218). Eine Vertauschung der Verzweigungswiderstände a und b läßt sich hierbei nicht vornehmen, da diese Widerstände im Verhältnis 1:10 stehen; ihr Verhältnis muß anderweitig bestimmt werden (vgl. p. 289). Man könnte natürlich auch in diesem Falle die Zuleitungswiderstände zu a und b in dem Verhältnis $A:B$ abgleichen und hätte dann genau so zu verfahren, wie im vorigen Falle. Doch sollen sie hier, wie bereits angegeben, durch Messung bestimmt werden (p. 252). Der Nebenschluß N_a muß stets an einem der Verzweigungswiderstände a und b liegen, da A und B zu klein für diesen Zweck sind. Für die Verzweigungsbüchsen a und b wählt man zweckmäßig 10 und 100 Ohm. Der Widerstand der Verbindung d ist im vorliegenden Falle etwa von der Größenordnung der Büchse B ($^1/_{10000}$ Ohm). Die Zuleitungen z_a und z_b betragen etwa 5 bzw. 6 Zehntausentstel Ohm; die erste muß etwa auf $2\,^0/_0$, die zweite auf $20\,^0/_0$ bekannt sein, wenn die Genauigkeit von 1 Milliontel angestrebt werden soll. Die Meßempfindlichkeit ist bei einer Hauptstromstärke von ca. 800 Ampere, wie schon erwähnt, die gleiche, wie im ersten Falle.

Den Nebenschluß N, welcher dem Galvanometerausschlag null entspricht, erhält man in der früher angegebenen Weise durch Interpolation (p. 285). Liegt N parallel zu a (Figur 218), so ergibt die Messung gemäß der früher angewandten Schreibweise ($a//N = aN/(a+N)$; siehe p. 288):

$$\frac{A}{B} = \frac{[a]//N + z_a}{[b] + z_b} \text{ oder angenähert } = \left[\frac{a}{b}\right] \cdot \left(\frac{1 + \frac{z_a}{a}}{1 + \frac{z_b}{b}}\right) \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{a}{N}}\right) , \quad (150)$$

worin die rechte Seite bekannt ist. Da im allgemeinen z_a/a, z_b/b, a/N kleine Größen sind, kann man statt (150) auch schreiben:

$$\frac{A}{B} = \left[\frac{a}{b}\right]\left(1 + \frac{z_a}{a} - \frac{z_b}{b} - \frac{a}{N}\right) \quad . \quad (151)$$

Würde statt dessen der Nebenschluß an b liegen, so hätte man statt $-\frac{a}{N}$ zu setzen: $+\frac{b}{N}$.

Im vorliegenden Beispiel war:

$$\left[\frac{a}{b}\right] = 0{,}1\,(1 + 500 \times 10^{-6}),\ N = 250000 \text{ Ohm} \quad ,$$

die Werte von a, b, z_a, z_b sind bereits früher angegeben (p. 252 und oben).

Man erhält also:

$$\frac{A}{B} = 0{,}1\left[1 + \left(500 + \frac{500}{10} - \frac{600}{100}\right) \cdot 10^{-6} - \frac{10}{250000}\right]$$

oder

$$\frac{A}{B} = 0{,}1000504 \quad .$$

b) Methode mit Berechnung des Korrektionsgliedes.

Das Klammerglied der Gleichung (145) p. 249 wird durch Herausnahme des Bügels d (Figur 217, 218) bestimmt. Man kann auf diese Weise das Verhältnis $(A + \alpha):(B + \beta)$ mit $a:b$ in der einfachen Brücke vergleichen. Den Unterschied dieser beiden Verhältnisse, der den einen Faktor des Korrektionsgliedes bildet, findet man durch den Nebenschluß, den man an einen der Widerstände legen muß, um Stromlosigkeit im Galvanometer zu erhalten.

Sind die Widerstände A und B sehr klein, so ist B gegen β zu vernachlässigen und man kann in diesem Falle die Formel (145) auch schreiben:

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{b} - \frac{d}{A + B}\left(\frac{A + \alpha}{B + \beta} - \frac{a}{b}\right) , \tag{152}$$

da für $\beta / (\alpha + \beta)$ gesetzt werden kann: $B / (A + B)$.

Die Größe d muß gemessen werden, ebenso, wie früher, z_a und z_b. Wenn der Klammerausdruck nahe null ist, braucht in dem vor der Klammer stehenden Faktor A und B nur angenähert bekannt zu sein.

Es soll hier nicht näher auf diese Messungsweise eingegangen werden, da die vorher beschriebene einfacher zum Ziel führt. (Vgl. Näheres hierüber in den angeführten Mitteilungen: Anm. 1 p. 249.)

c) Methode der gleichzeitigen Interpolation der Vergleichs- und Überbrückungswiderstände.

Benutzt man die Gleichung (146) p. 249, so kann man interpolieren, indem man gleichzeitig die Verhältnisse $a:b$ und $\alpha:\beta$ in dem Klammerausdrucke um den gleichen Betrag ändert. Da käufliche Anordnungen für die Thomsonbrücke häufig nach diesem Prinzipe eingerichtet sind, so soll hier kurz auf diese Methode eingegangen werden, die indessen in der Berechnung ebenfalls meist umständlicher als die unter a) angegebene ist.

In dem Korrektionsgliede kann man, abgesehen von Ausnahmefällen, d gegen α und β vernachlässigen und kann dann schreiben (siehe Gleichung 150):

$$\frac{A}{B} = \left[\frac{a}{b}\right]\left(\frac{1 + \frac{z_a}{a}}{1 + \frac{z_b}{b}}\right) - k , \tag{153}$$

wo das Korrektionsglied k den Wert hat (siehe Gleichung 146):

$$k = \frac{d}{B} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{\beta}}\left(\frac{\alpha}{\beta} - \frac{a}{b}\right) . \tag{154}$$

Der Klammerausdruck bleibt bei gleichzeitiger Interpolation beider Verhältnisse um denselben Betrag bis auf Größen zweiter Ordnung ungeändert. Die Interpolation liefert also den Wert von $A:B$ ohne weiteres bis auf das Korrektionsglied k, welches aus den als bekannt vorausgesetzten Verhältnissen $a:b$ und $\alpha:\beta$ berechnet werden kann. Der Wert von d, sowie die Zuleitungen zu a, b, α und β müssen durch besondere Messung ermittelt werden.

Bei einer Vergleichung im Verhältnis 1:1 können sowohl die Verzweigungs- wie die Überbrückungswiderstände vertauscht werden; dann fällt das

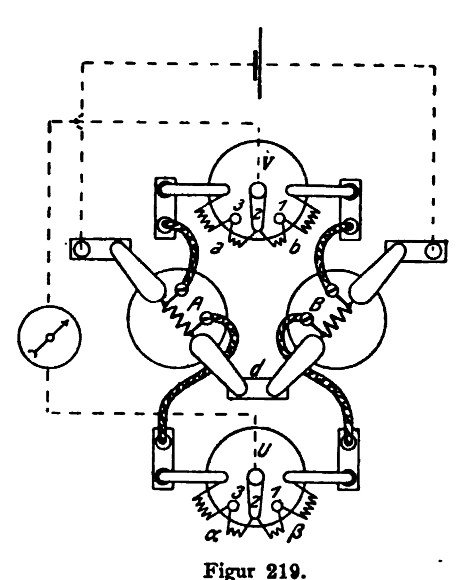
Korrektionsglied fort bis auf die von den Zuleitungswiderständen herrührenden Unterschiede.

Bezeichnen a_1, b_1, k_1 und a_2, b_2, k_2 die den beiden Lagen I und II der Vertauschung[1]) entsprechenden Größen (vgl. Figur 219), so ergeben sich (wenn die Zuleitungen liegen bleiben) die beiden Gleichungen:

$$\text{Lage I} \qquad \frac{A}{B} = \frac{a_1 + z_a}{b_1 + z_b} - k_1$$
$$\text{Lage II} \qquad \frac{A}{B} = \frac{b_2 + z_a}{a_2 + z_b} - k_2 \tag{155}$$

Bezeichnet man noch die durch $\alpha (= \beta)$ bzw. $a (= b)$ dividierten Werte z_α, z_β, z_a, z_b mit ζ_α, ζ_β, ζ_a, ζ_b, so ergibt sich durch Mittelung beider Lagen:

$$\frac{A}{B} = \frac{1}{2}\left(\frac{a_1}{b_1} + \frac{b_2}{a_2}\right)\left(1 + \zeta_a - \zeta_b\right) - \frac{d}{2B}\left[\left(\zeta_\alpha - \zeta_\beta\right) - \left(\zeta_a - \zeta_b\right)\right] \quad . \tag{156}$$



Figur 219.

Wenn also die Zuleitungen paarweise gleich groß wären, würde das Korrektionsglied völlig verschwinden. Im allgemeinen wird es einen sehr kleinen Wert haben.

Sehr bequem läßt sich diese Interpolation ausführen, wenn man für Verzweigungs- wie Überbrückungswiderstände Doppelbüchsen mit Interpolationsvorrichtung (siehe Figur 219) verwendet (p. 198), und wenn die zu vergleichenden Widerstände nicht sehr voneinander abweichen.

Beispiel. Das Beispiel der folgenden Tabelle entspricht der Figur 219. Lage I ist diejenige, welche in der Figur dargestellt ist. Die Widerstände A und B sind solche von $^1/_{10000}$ Ohm, die Verzweigung V besteht aus 2×100 Ohm, die Überbrückung U aus 2×10 Ohm. Die Zuleitungen usw. sind (in Milliontel Ohm) ausgedrückt:

$$z_a = 177 \;, \qquad z_\alpha = 248 \;, \qquad d = 64 \;.$$
$$z_b = 254 \;, \qquad z_\beta = 321 \;,$$

Bei der Interpolation ergeben sich in beiden Lagen folgende Ausschläge in Skalenteilen

	Bei Einstellung auf Kontakt:	
	2	1 3
Lage I	+ 4,7	71,2
Lage II	+ 4,9	70,6
Mittel	+ 4,8	70,9

[1]) Die Vertauschung der Verzweigungs- und Überbrückungswiderstände (V und U) kann in diesem Fall auch wieder durch die in der Figur 219 dargestellten beweglichen Kabel vorgenommen werden.

Widerstand B ist der größere. Bei Einstellung der Interpolationswiderstände auf den mittleren Kontakt erhält man im Mittel einen Ausschlag von 4,8 Skalenteilen, die Verschiebung von Kontakt 1 auf 3 bei V und U liefert einen Ausschlag von 70,9 Skalenteilen. Diese Verschiebung entspricht einer Änderung des Widerstandsverhältnisses um 0,002; hieraus ergibt sich also die Empfindlichkeit. Man erhält somit für das Hauptglied der Gleichung (156)[1]:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{a_1}{b_1} + \frac{b_2}{a_2}\right) = 1 - \frac{4,8}{70,9} \cdot 0,002 = 1 - 135 \times 10^{-6} \quad .$$

Für das Korrektionsglied (zweites Glied der Gleichung 156) ergibt sich ferner

$$(\zeta_\alpha - \zeta_\beta) - (\zeta_a - \zeta_b) = \{-0,1(73)\}\, 10^{-6} = -7 \times 10^{-6} \quad .$$

Da ferner $d/2B = 0,32$ ist, so folgt:

$$\frac{A}{B} = (1 - 135 \times 10^{-6}) - 0,32(-7 \times 10^{-6}) =$$
$$= 0,999865 + 0,000002 = 0,999867 \quad .$$

An diesem Resultat sind nun noch die Korrektionen wegen der Temperatur der Widerstände usw. anzubringen.

Abänderung der Methode. Man kann diese Methode noch in der Weise abändern, daß man zunächst die Hauptmessung mit Interpolation von V und U wie oben beschrieben ausführt, aber die Messung von d usw. dadurch vermeidet, daß man noch eine Hilfsmessung anstellt. Diese besteht darin, daß man die Ablesung wiederholt, während man nur das Überbrückungsverhältnis U um einen kleinen prozentischen Betrag, z. B. 0,1 % ändert. Man kann dann in einfacher Weise berechnen, um wieviel Skalenteile bei der Hauptmessung der ursprüngliche Galvanometerausschlag anders ausgefallen wäre, wenn $a:b$ genau gleich $\alpha:\beta$ gewesen wäre. Bringt man diese kleine Korrektion am Ausschlag an, so ist das Korrektionsglied damit berücksichtigt und es wird so gerechnet, wie bei der einfachen WHEATSTONEschen Brücke.



Figur 220.

3. Feste Brückenkombinationen. Bei Messungen mit der Thomsonbrücke, für welche eine nicht besonders hohe Genauigkeit erfordert wird, welche aber doch auch für sehr kleine Beträge von Widerständen hinreichend richtige Werte ergeben sollen, können vorteilhaft feste Brückenkombinationen ähnlicher Art verwendet werden, wie sie für die WHEATSTONEsche Brücke beschrieben wurden.

[1]) Der Klammerfaktor mit ζa und ζb ist bis auf weniger als 1 Milliontel gleich 1. Die von ihm herrührende Korrektion kann daher hier vernachlässigt werden.

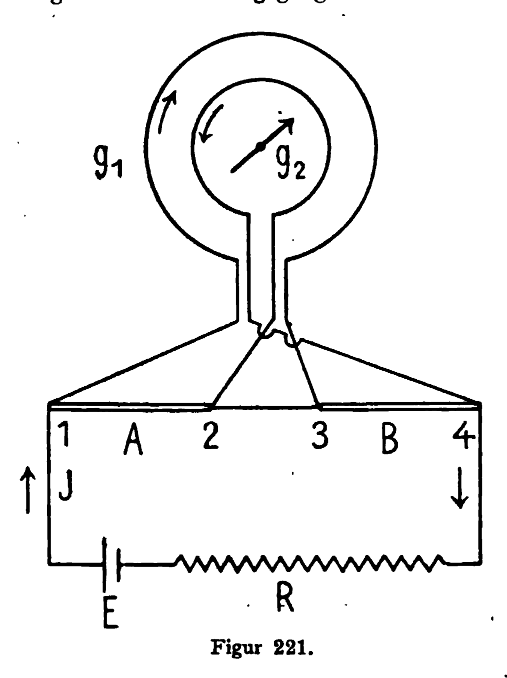
Ein solcher Brückenrheostat wird z. B. nach Angaben von LINDECK von O. Wolff, Berlin geliefert (Preis 500 Mark). Bei diesem Apparate werden durch Doppelkurbeln gleichzeitig in dem einen Zweig der Verzweigung und Überbrückung Widerstände desselben Betrages eingeschaltet, während die beiden anderen Zweige durch feste Widerstände (mit Stöpselschaltung) gebildet werden (Figur 220).

Die Klemmen N werden mit den Potentialzuleitungen des Normalwiderstandes (Vergleichswiderstand B) verbunden, die Klemmen X mit denjenigen des zu messenden Widerstandes (A). Die weitere Schaltung (Stromzuführung, Verbindung der Stromzuleitungen von A und B untereinander) erfolgt außerhalb des Kastens nach dem Schema der Figur 213 bzw. Figur 216. Verzweigungs- und Überbrückungswiderstände sind stets gleich groß. Die Zuleitungswiderstände werden nicht eliminiert und müssen, wie früher angegeben, berücksichtigt werden.

Die Größe des zu messenden Widerstandes kann an den Kurbeln direkt abgelesen, bzw. durch einfache Multiplikation der abgelesenen Zahlen gefunden werden. Bei dieser Einrichtung wird also das Korrektionsglied stets auf null gehalten, soweit es die Abgleichung der Widerstände zuläßt. Eine Korrektion wird daher an der Messung nicht angebracht, wodurch sich dieselbe sehr einfach gestaltet.

IV. Differentialmethode nach F. KOHLRAUSCH.

Bei der von F. KOHLRAUSCH[1]) ausgebildeten Widerstandsmessung mit dem Differentialgalvanometer ist das Galvanometer nicht stromlos, sondern die Wirkungen zweier in entgegengesetztem Sinne von Strom durchflossenen Windungen des Galvanometers heben sich auf. Man muß zu diesem Zwecke ein differential gewickeltes Galvanometer benutzen, bei dem die beiden differential wirkenden Windungen sich auf derselben Spule befinden. Zwei räumlich getrennte Spulen kann man nicht zu diesem Zwecke verwenden, da man dann schwankende Einstellungen der Nadel erhält. Der Vorteil der Differentialmethode besteht darin, daß Verzweigungswiderstände, welche bei den vorstehend beschriebenen Methoden notwendig waren, entbehrlich werden, und daß die Zuleitungswiderstände bei der Messung eliminiert werden, so daß man sie nicht zu berücksichtigen braucht. Der Meßstrom durchfließt nur die zwei hintereinander geschalteten Widerstände A und B, von denen die Galvanometerwindungen in einer bestimmten Weise abgezweigt werden, und zwar derart, daß der in den beiden Windungen fließende Strom entgegengesetzt gerichtet ist (Figur 221).

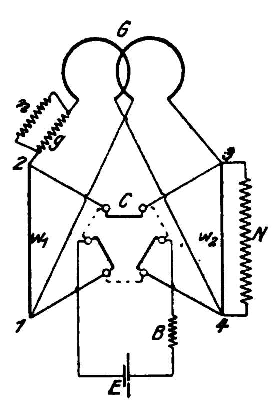


Figur 221.

Die Methode ist jetzt so ausgebildet, daß die beiden Windungen des Galvanometers weder widerstands- noch wirkungsgleich zu sein brauchen.[2]) Um

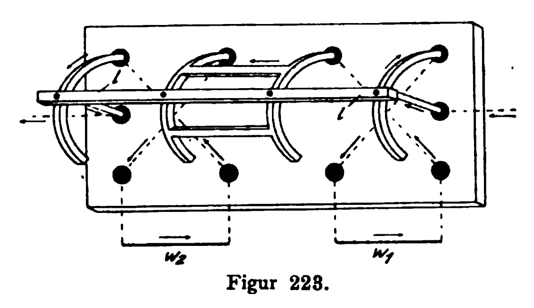
[1]) F. KOHLRAUSCH, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1883, 465; Wied. Ann. **20**. 76. 1883.
[2]) W. JAEGER, Ztschr. f. Instrk. **24**. 288. 1904.

den Einfluß der Zuleitungen eliminieren zu können, ist für die Schaltung, wie aus der Figur ersichtlich ist, der sogenannte „Übergreifende Nebenschluß" benutzt. Die zu vergleichenden Widerstände, welche sich zwischen den Klemmen 1, 2 und 3, 4 befinden, sind mit A und B, die Galvanometerwindungen mit g_1, g_2 bezeichnet. Wenn das Produkt: Windungsfläche mal Stromstärke für beide Hälften des Galvanometers gleich groß ist, so hebt sich ihre Wirkung nach außen hin auf; es entsteht dann am Ort der Nadel das Feld null.



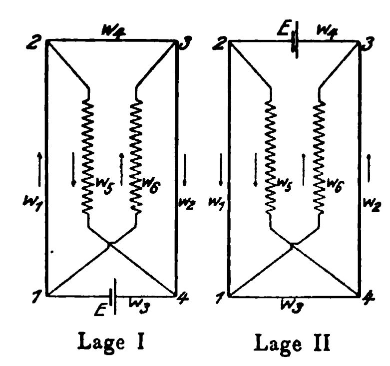
Figur 222.

Zur vollständigen Ausnutzung der Methode ist es noch notwendig, daß die Stromquelle verlegt werden kann; hierin liegt es auch begründet, daß die Methode ohne weiteres nur für die Vergleichung von nahe gleich großen Widerständen geeignet ist (vgl. jedoch die Abänderung der Methode von HAUSRATH zur Vergleichung ungleich großer Widerstände). Die Vertauschung besteht darin, daß die Endpunkte 1, 4 an die Stelle von 2, 3 gebracht werden und umgekehrt. Hierzu bedient man sich eines von KOHLRAUSCH angegebenen sechsnäpfigen Umschalters (C, Figur 222)[1]), der durch VON STEINWEHR eine praktische Umänderung erfahren hat (Figur 223). Der Umschalter nach Figur 223 hat den Vorteil, daß er rasch umgelegt werden kann (vgl. auch den Umschalter Figur 228 von HAUSRATH), was bei manchen Messungen vorteilhaft ist. Figur 223 zeigt, in welcher Weise die Widerstände w_1 und w_2 mit dem Umschalter verbunden werden; der Strom wird seitlich an den mittleren Klemmen zugeführt und verläuft in der durch Pfeile angedeuteten Weise. Die Näpfe sind durch die punktiert gezeichneten kreuzförmigen Bügel dauernd verbunden. Die Wirkung des Schalters ist dieselbe, wie bei demjenigen der Figur 222 und 228. Ein zweiter Umschalter, der für das Prinzip der Methode an sich nicht nötig ist, kann noch vor dem Umschalter C angebracht werden.



Figur 223.

In welcher Weise die Vertauschung durch den Umschalter C bewirkt wird, geht aus Figur 224 hervor, in der die Widerstände A und B mit w_1, w_2, diejenigen der Spulen g_1 und g_2 mit w_5, w_6 und die Verbindungswiderstände mit w_3, w_4 bezeichnet sind. Wie man sieht, liegt in der Lage I die Stromquelle zwischen 1, 4, in Lage II dagegen zwischen 2, 3. Beim Umlegen von C wird, wie aus der Figur 224 ersichtlich ist, in den zu vergleichenden Widerständen die Stromrichtung



Figur 224.

[1]) In dieser Figur ist A und B (Figur 221) mit w_1 und w_2 bezeichnet, der Ballastwiderstand R mit B. Die ausgezogenen Linien des Umschalters C entsprechen der einen Lage der drei Bügel desselben, die gestrichelten der anderen Lage; die Bügel werden durch Hochheben und Verdrehen derselben um die Mittelachse vertauscht, in derselben Weise, wie bei dem Umschalter nach Figur 140 auf p. 194.

vertauscht, während sie in den Galvanometerwindungen ungeändert bleibt. Häufig findet man die Angabe, daß der Galvanometerwiderstand sehr groß sein müsse gegen den zu messenden Widerstand. Dies ist indessen unnötig und wie man später sehen wird, sogar direkt schädlich für die Empfindlichkeit der Messung.

Alle Ungleichheiten der Galvanometerwiderstände und der Windungsflächen werden durch die von Kohlrausch angegebene Methode von selbst eliminiert, wenn die Ablesungen in geeigneter Weise kombiniert werden. Außerdem werden auch durch die Vertauschung mittelst des Schlüssels C eventuell vorhandene Thermokräfte innerhalb der zu messenden Widerstände, durch welche die Messung sonst gefälscht werden könnte, im Resultat beseitigt.

Auf die theoretische Begründung der im folgenden mitgeteilten Meßmethode soll hier nicht näher eingegangen werden, das Verfahren selbst ist sehr einfach. Zur Ausführung der Messung ist es noch erforderlich, daß in dem einen Galvanometerzweig (g, Figur 222) ein Zusatzwiderstand eingeschaltet ist, der durch einen Nebenschluß n oder in einer anderen Weise reguliert werden kann.

Wenn die beiden zu vergleichenden Widerstände genau gleich gemacht sind, so ändert das Umlegen des Kommutators C nichts an dem Ausschlag des Galvanometers, auch wenn derselbe beträchtlich sein sollte. Hieraus ergibt sich folgende Regel:

„Sind beim Umlegen von C die Ausschläge des Galvanometers gleich groß und nach derselben Seite gerichtet, so sind die Widerstände A und B genau gleich groß."

Dies trifft allerdings, wie die nähere Betrachtung zeigt, nur angenähert zu, aber die Annäherung ist bei nicht allzugroßen Ausschlägen eine so weitgehende, daß sie selbst bei hohen Anforderungen an die Meßgenauigkeit ausreicht.

Diese in beiden Lagen I und II des Umschalters C gleich großen Ausschläge kann man nun dadurch verkleinern (und dies ist aus Zweckmäßigkeitsgründen auch ratsam) bzw. auf null zurückführen, daß man den bereits erwähnten Nebenschluß n zu dem einen Galvanometerwiderstand (Figur 222) passend reguliert. Ist der Ausschlag auf diese Weise zum Verschwinden gebracht und macht man nunmehr die Widerstände A und B etwas ungleich, so erhält man wiederum einen Ausschlag des Galvanometers, der nunmehr aber nach verschiedenen Seiten gerichtet ist. Wenn dies eintritt, sind also die Galvanometerhälften auf Wirkungsgleichheit abgeglichen, aber die Widerstände A und B sind ungleich.

Hieraus ergibt sich leicht, wie man bei der Regulierung des Galvanometers und auch bei der Kombination der Ausschläge zur Ableitung des Resultates zu verfahren hat.

Für gewöhnlich geht man von einem nicht abgeglichenen Galvanometer und von ungleichen Widerständen A und B aus, wobei man zweckmäßig zunächst mit kleiner Empfindlichkeit arbeitet, um keine zu großen Ausschläge zu bekommen. Man erhalte dann etwa in beiden Lagen Ausschläge nach der positiven Seite, die aber ungleich groß sind, z. B. $+25$ und $+35$ Skalenteile. Wenn die Widerstände A und B gleich wären, würde man in beiden Fällen $+30$ Skalenteile erhalten, wenn dagegen die Abgleichung des Nebenschlusses am Galvanometer richtig wäre, -5 und $+5$. Man kann nun nach diesen Gesichtspunkten leicht erst die eine und dann die andere Abgleichung vornehmen. Wenn man die Abgleichung des Nebenschlusses für die Galvanometerwindungen unterläßt, so kann man die Ausschläge doch so kombinieren, daß man ein richtiges Resultat erhält. Wie man leicht ersieht, braucht man die Ausschläge in beiden Lagen nur zu subtrahieren, um stets denselben Wert zu bekommen; denn es ist $35 - 25 = 10$ ebenso wie $5 - (-5)$. Die Abgleichung der Wirkung braucht daher nur angenähert vorgenommen zu werden. Fehler werden dadurch nicht veranlaßt;

es läßt sich nur bequemer arbeiten, wenn die Ausschläge nahe auf null zurückgeführt sind.

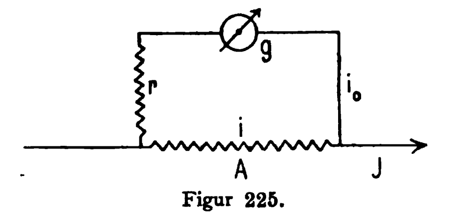
Nach dem Vorstehenden ergibt sich also die Regel:

„Die in den beiden Lagen I und II des Kommutators C erhaltenen Ausschläge sind voneinander zu subtrahieren."

Denjenigen Wert des Nebenschlusses N an w_1 oder w_2 Figur 222, welcher die Widerstände gleich (also auch die Ausschläge gleich groß nach derselben Seite) macht, findet man wieder, wie früher angegeben, durch Interpolation (siehe auch das Beispiel p. 262).

1. **Empfindlichkeit der Differentialmethode.** Da empfindliche Drehspulgalvanometer mit differentialer Wicklung zurzeit noch nicht im Handel sind, haben wir uns bei diesen Betrachtungen auf das Nadelgalvanometer zu beschränken. (Für das Drehspulgalvanometer würden ganz ähnliche Betrachtungen gelten.)

Die Anordnung für beide Galvanometerhälften ist ganz identisch, daher genügt es, nur die eine Hälfte der Anordnung zu betrachten (Figur 225).



Figur 225.

Der zu messende Widerstand A werde vom Strom i durchflossen; die Galvanometerleitung setzt sich zusammen aus dem Widerstand g des Galvanometers und einem eventuellen Ballastwiderstand r; der Strom in dieser Leitung sei i_0, während der Hauptstrom die Größe J hat; r wird man nach Möglichkeit klein gegen g machen.

Zunächst ist nun:

$$i_0 = J \frac{A}{r + g + A} \quad . \tag{157}$$

Einer Änderung von A um δA entspricht eine Änderung des Stromes im Galvanometer um δi_0. Setzt man nun $r = m A$ und bezeichnet wieder $\varepsilon = \delta A / A$ und die Galvanometerempfindlichkeit $c = c_0 \, i \sqrt{g}$ (vgl. p. 227), berücksichtigt man ferner, daß $J = i \frac{(r + g + A)}{(r + g)}$ ist, so erhält man als Ausschlag:

$$c = c_0 \, \varepsilon \frac{i A}{A(1 + m) + g} \sqrt{\frac{g}{2}} \quad . \tag{158}$$

Der Faktor 2 rührt daher, daß die eine Galvanometerhälfte, welche für den einen Widerstand in Betracht kommt, nur die halbe Empfindlichkeit des ganzen Galvanometers besitzt.

Der günstigste Spulenwiderstand ist, wie die Differentiation der Gleichung (158) zeigt, $g = A(1 + m)$.

Wenn der Widerstand einer Spulenhälfte diesen Wert besitzt, so erhält man für die Meßempfindlichkeit (wenn $K = c_0 \, \varepsilon \, i \sqrt{A}$ ist, p. 228):

$$c = \frac{K}{2\sqrt{2}\,\sqrt{1 + m}} \quad ; \qquad g = A(1 + m) \quad . \tag{159}$$

Für $m = r = 0$, was meist nahe der Fall sein wird, ergibt sich dann:

$$c = \frac{K}{2\sqrt{2}} \quad ; \qquad g = A \quad . \tag{160}$$

Doch wird meist der Galvanometerwiderstand größer gewählt werden müssen, als A bzw. B, da sonst durch das Galvanometer derselbe Strom fließt, wie durch den zu messenden Widerstand, was unter Umständen nachteilig sein kann. Dann gelten dieselben Betrachtungen wie früher (p. 228). Ist der Galvanometerwiderstand $g = lA$, so ist die Empfindlichkeit um den Faktor:

$$\frac{2\sqrt{l}}{1+l}$$

zu verkleinern (Tabelle p. 228). Die Empfindlichkeit ist also auch bei dieser Meßmethode der Wurzel der im Meßwiderstand umgesetzten elektrischen Energie $i^2 A$ proportional (vgl. p. 229; eine Übersicht über die verschiedenen Empfindlichkeitsbetrachtungen siehe später).

Beispiel einer Messung.

Zwei Widerstände von nahe 1 Ohm sollen verglichen werden; der Nebenschluß N, der an den größeren derselben (B) gelegt werden muß (Figur 222), liegt zwischen 74 und 75 Ohm. Zwischen diesen beiden Nebenschlüssen wird interpoliert.

Die Messung liefert folgendes Resultat:

	Ausschläge für	
	N_1 = 74 Ohm	N_2 = 75 Ohm
Lage I	− 7,2	+ 1,2
Lage II	+ 2,2	− 5,2
I—II	− 9,4	+ 6,4
	Hauptstrom kommutiert	
Lage I	+ 6,8	− 1,3
Lage II	− 2,3	+ 5,0
II—I	− 9,1	+ 6,3
Mittel	− $9,2_5$	+ $6,3_5$

Wie man sieht, ist das Galvanometer nicht völlig abgeglichen, da die Ausschläge in beiden Lagen nicht gleich groß nach verschiedenen Seiten sind. Die Subtraktion beider Ausschläge eliminiert diese Ungleichheit (I—II bzw. II—I) (vgl. p. 261).

Den Nebenschluß N, welcher die Widerstände A und B gleich machen würde, findet man durch folgende Interpolation (p. 237):

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{75} + \frac{6,3}{15,6} \cdot \left(\frac{1}{74} - \frac{1}{75}\right) = 0,013333 + 73 \times 10^{-6} = 0,013406 \quad .$$

Der Wert von N muß natürlich wegen Temperatur und Abweichung vom Sollwerte, sowie wegen des Widerstandes der Zuleitung entsprechend korrigiert sein.

Die Messung liefert in diesem Falle die Differenz der reziproken Widerstandswerte:

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{N} = 0,013406 \quad ,$$

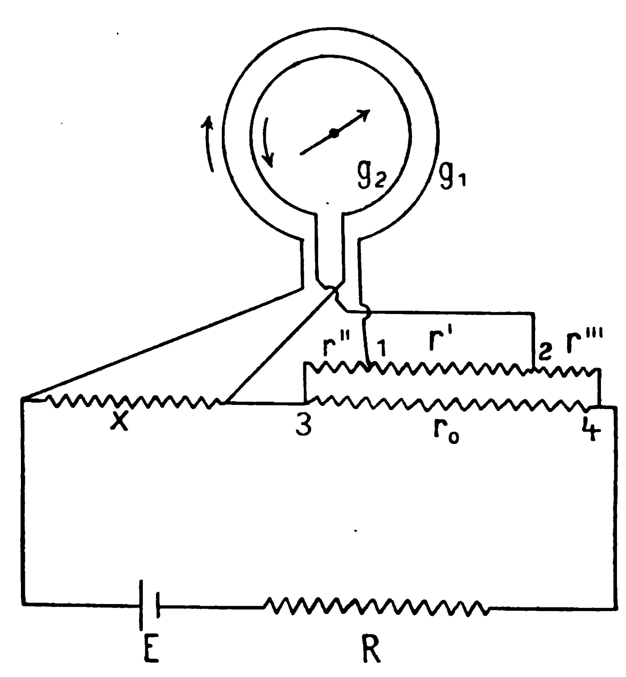
während die früher behandelten Methoden das Verhältnis $A:B$ ergeben.

Als Differenz der Widerstände selbst erhält man daher:

$$B - A = \frac{AB}{N} \left(= \frac{A}{\frac{N}{A} - 1} \right) \quad .$$

Im vorliegenden Falle ist AB etwas von 1 verschieden, da mindestens der eine der Widerstände stärker vom Sollwert abweicht, wie die große Differenz beider Widerstände zeigt. An dem Wert von 0,013406 ist daher noch eine entsprechende Korrektion anzubringen, um $B - A$ zu erhalten. Um diese Korrektion ableiten zu können, muß der eine der Widerstände annähernd absolut bekannt sein.[1])

2. Hausrathsche Methode zur Messung ungleicher Widerstände. Während die vorstehend angeführte Anordnung nur die Messung von nahe gleich großen Widerständen auszuführen gestattet, soll die von HAUSRATH[2]) angegebene Modifikation der Differentialmethode speziell zur bequemen Messung kleiner Widerstände von ungleichem Betrag dienen. Bei der Anordnung von HAUSRATH kommt ein Vergleichswiderstand mit Schleifdraht im Nebenschluß in Anwendung. In Figur 226, welche das Prinzip der Methode darstellt, bedeutet x den zu messenden, r_0 den Vergleichswiderstand, zu dem ein Schleifdraht von dem Widerstandsbetrag R parallel geschaltet ist. R setzt sich zusammen aus dem Stück r', an dessen Enden die Zuleitungen zum Galvanometer angelegt sind, und den unter sich gleichgroßen Abschnitten r'' und r''' zu beiden Seiten von r'. Die Schaltungsweise des Galvanometers entspricht der von KOHLRAUSCH angegebenen mit übergreifendem Nebenschluß (p. 258).



Figur 226.

Wenn das Galvanometer in der früher beschriebenen Weise abgeglichen und r'' gleich r''' gemacht ist, so steht der in r' fließende Strom i' zu demjenigen im Widerstand x, der mit i bezeichnet sei, im Verhältnis:

$$\frac{i'}{i} = \frac{r_0}{R + r_0} \quad . \tag{161}$$

Man erhält dann beim Ausschlag null des Galvanometers:

$$x = \frac{i'}{i} r' = \frac{1}{\frac{R}{r_0} + 1} r' = \text{Konst. } r' \quad . \tag{162}$$

---

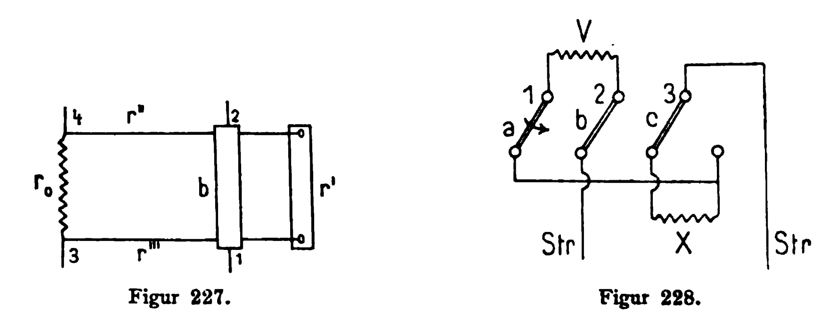
[1]) Eine bequeme Methode zur Ausgleichung überschüssiger Beobachtungen nach einem von M. THIESSEN angegebenen Verfahren siehe W. JAEGER, Wissensch. Abh. der P.-T.-Reichsanstalt **2**. 426. 1895.

[2]) H. HAUSRATH, Ann. d. Phys. **16**. 134. 1905.

Für die praktische Ausführung ist es bequem, der Konstanten $R/r_0 + 1$ einen runden Betrag zu geben, was man z. B. dadurch erreicht, daß man den Widerstand R des Schleifdrahtes zu 1 Ohm und für r_0 einen Nebenschlußsatz von $^1/_9$, $^1/_{99}$, $^1/_{999}$ Ohm usw. wählt, wie er bei den Präzisionsamperemetern gebräuchlich ist (p. 269). Dann wird die Konstante in Gleichung (162) 0,1, 0,01, 0,001 usw.

Die Bedingung r'' gleich r''' läßt sich praktisch dadurch erfüllen, daß der Meßdraht durch zwei parallel ausgespannte Drähte (Figur 227) gebildet wird, und daß die beiden Schleifdrähte durch eine Brücke b aus isolierendem Material verbunden sind. Auf diese Weise werden bei der Verschiebung des Kontaktschlittens stets gleiche Stücke des Meßdrahtes eingeschaltet. Bei den Figuren 226 und 227 sind die entsprechenden Abzweigstellen mit den gleichen Ziffern 1, 2, 3, 4 bezeichnet.

Die Meßgenauigkeit ist bei dieser Art der Anordnung nur so groß, als diejenige Genauigkeit, mit welcher das Stück r' des Schleifdrahtes bekannt ist; man kann deshalb ein differentiales Drehspulgalvanometer verwenden, wie es z. B. Hartmann & Braun, Siemens & Halske usw. liefert.



Figur 227. Figur 228.

Doch läßt sich die Methode auch in der Weise benutzen, daß man statt des Schleifdrahtes Widerstandsbüchsen anwendet. In diesem Falle kann eine Präzisionsmessung ausgeführt werden.

An Stelle des sechsnäpfigen Umschalters von F. Kohlrausch gibt Hausrath einen dreinäpfigen nach Figur 228 an, der in gleicher Weise wirkt. V bezeichnet in dieser Figur den Vergleichswiderstand, X den zu messenden Widerstand, *Str.* sind die Stromzuleitungen. Die drei Hebel a, b, c sind durch eine isolierende Handhabe verbunden und werden gleichzeitig um ihre Achsen 1, 2, 3 gedreht, wodurch, wie aus der Figur ersichtlich ist, der Stromlauf in der gewünschten Weise umgelegt wird.

V. Vergleichung der Meßempfindlichkeiten der verschiedenen Präzisionsmethoden.

Für die Beurteilung der verschiedenen im vorstehenden beschriebenen Präzisionsmethoden zur Messung von Widerständen erscheint es zweckmäßig, die für die Meßempfindlichkeiten derselben aufgestellten Formeln nochmals von gemeinschaftlichen Gesichtspunkten aus zu vergleichen und ihre Anwendung auf verschiedene praktisch wichtige Fälle näher ins Auge zu fassen. Es handelt sich also hierbei um die Kompensationsmethode, die Wheatstonesche bzw. Thomsonsche Brücke und die Differentialmethode.

Bei dieser Betrachtung können wir uns auf das Nadelgalvanometer beschränken, weil sich die Formeln für das Drehspulgalvanometer nur durch einen, und zwar stets denselben Zahlenfaktor von diesen unterscheiden (vgl. z. B. p. 228), so daß die vergleichenden Betrachtungen dadurch nicht geändert werden. Die

WHEATSTONEsche Brücke kann ferner als ein Spezialfall der THOMSONschen aufgefaßt werden ($\mu = 0$).

Wir haben somit folgende Gleichungen:

1. Thomsonbrücke (WHEATSTONE-Brücke $\mu = 0$) (p. 247, 228)

$$c = \frac{K}{2\sqrt{\left(1 + \frac{1}{n}\right)(1 + m + \mu)}} \cdot \frac{2\sqrt{l}}{1 + l}\,; \qquad g = l\,W \qquad W = \frac{1 + m + \mu}{1 + \frac{1}{n}} A\,. \tag{163}$$

2. Differentialmethode (p. 261)

$$c = \frac{K}{2\sqrt{2}\,\sqrt{1 + m}} \cdot \frac{2\sqrt{l}}{1 + l}\,; \qquad g = l\,W \qquad W = (1 + m)A\,. \tag{164}$$

3. Kompensationsmethode (p. 219)

$$c = \frac{K}{2\sqrt{1 + m}} \cdot \frac{2\sqrt{l}}{1 + l}\,; \qquad g = l\,W \qquad W = (1 + m)A\,. \tag{165}$$

Im folgenden soll nur die Vergleichung gleich großer Widerstände betrachtet werden; daher ist in der Formel für die Thomsonbrücke $n = 1$ zu setzen. Ferner bedeutet m in dieser Formel (163) das Verhältnis des Verzweigungswiderstandes zu dem Meßwiderstand A, μ das Verhältnis des Überbrückungswiderstandes zu A. Bei der Differentialmethode ist m das Verhältnis des zum Galvanometerkreis zugeschalteten Ballastwiderstandes zu A, bei der Kompensationsmethode endlich bedeutet m das Verhältnis des Kompensationswiderstandes zu A. Ferner ist l in allen Formeln derjenige Faktor, um welchen der jeweils gewählte Galvanometerwiderstand größer oder kleiner ist als der günstigste Widerstand W der Anordnung. Die Größe

$$K = c_0\,\varepsilon \cdot i\sqrt{A}$$

ist nur bedingt durch die im Widerstand umgesetzte Energie $A\,i^2$, den Ausschlag c_0 des Galvanometers bei 1 Ohm Widerstand und für 1 Mikroampere, sowie durch die Änderung $\varepsilon = \delta A / A$, welche der Widerstand erfährt. Macht man die Größe K in allen Fällen gleich, so liefern die Formeln die bei Anwendung desselben Galvanometers erreichbare Meßempfindlichkeit für die verschiedenen Methoden (näheres siehe bei den einzelnen Methoden).

Man kann also daraus entnehmen, inwieweit die Anwendung der einen oder anderen Methode an sich in den verschiedenen Fällen eine verschiedene Meßempfindlichkeit bedingen kann.

In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele für die drei Methoden zusammengestellt, und zwar für die Messung von 0,001, 0,1, 1 und 10 Ohm, wobei das Galvanometer bei der Thomsonbrücke sich in der günstigsten Schaltung ($g = 55$ Ohm) befindet, während bei der Differentialmethode stets $g = 10$ Ohm ist. Bei der Kompensationsmethode sind drei Fälle: $g = 5$, $g = 20$ und $g = 10\,000$ Ohm berechnet. Die Zahlen der Tabelle sind die Werte von c, wobei $K = 1$ gesetzt ist. Bei der Thomsonbrücke ist, den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen entsprechend, der Widerstand der Verzweigungsbüchsen (a, b) zu 100, derjenige der Überbrückungswiderstände zu 10 Ohm angenommen worden. Die Zahlen geben also die Faktoren, mit denen K zu multiplizieren ist. Durch Benutzung der WHEATSTONEschen Brücke statt der THOMSONschen in den beiden letzten Fällen wird die Meßempfindlichkeit kaum geändert, für die beiden ersten

Fälle ist ihre Anwendung im allgemeinen ausgeschlossen. Bei der Kompensationsmethode ist R der Kompensationswiderstand.

Tabelle für die Meßempfindlichkeit c ($K = 1$ gesetzt).

A Ohm	Thomsonbrücke	Differentialmethode	Kompensationsmethode		
	$a = 100$, $\alpha = 10$ Ohm, $g = 55$ Ohm, $l = 1$	$g = 10$ Ohm, $l = 10/A$	$m = R/A$		
			$g = R =$ 5 Ohm	$g = R =$ 20 Ohm	$g = R =$ 10000 Ohm
0,001	0,001	0,007	0,007	0,004	0,00015
0,1	0,01	0,07	0,07	0,04	0,0015
1	0,034	0,20	0,20	0,11	0,005
10	0,10	*0,35*	0,41	0,29	0,015

Wie man sieht, ist die Empfindlichkeit der Differentialmethode derjenigen der Thomsonbrücke wesentlich überlegen, obwohl das Galvanometer bei der ersteren nur im letzten Beispiel (kursive Zahl) die günstigste Schaltung besitzt. Die Kompensationsmethode kommt nur dann an die Empfindlichkeit der Differentialmethode heran, wenn kleine Kompensationswiderstände (R) benutzt werden, die sich daher, wie schon früher erwähnt, bei Messung kleiner Widerstände empfehlen. Für größere Widerstände (A) sind die Unterschiede der verschiedenen Methoden nicht mehr so bedeutend. Man erkennt aus der angegebenen Zusammenstellung, daß die Differentialmethode mehr Berücksichtigung verdient, als ihr zurzeit zuteil wird.

Die Tabelle zeigt ferner die Zunahme der Meßempfindlichkeit für wachsende Werte von A, wenn, wie es in den angegebenen Beispielen geschieht, die übrigen Widerstände der Anordnung auf einem konstanten Wert gehalten werden. In diesem Falle ist die Größe von m usw. nicht konstant, wie es der Fall sein würde, wenn alle Widerstände der Anordnung im selben Verhältnis wie A selbst geändert würden. Diese Voraussetzung war bei Ableitung der Formeln (163—165) gemacht. Deshalb ist die Meßempfindlichkeit bei Erfüllung von $A i^2 =$ konst. (konstantes K) nicht mehr gleich, vielmehr muß bei kleinen Widerständen die Bedingung $A i =$ konst. annähernd eingehalten werden, um bei der Messung verschieden großer Widerstände die gleiche Meßempfindlichkeit zu erhalten, wenn die anderen Widerstände der verschiedenen Anordnungen nicht mit A gleichzeitig geändert werden. Dies zeigt die obige Tabelle, kann aber auch leicht aus den angeführten Formeln abgeleitet werden. Die Messung des Widerstandes von 0,001 Ohm erfordert, wie man sieht, in allen Anordnungen den 100fachen Strom, wie diejenige von 0,1 Ohm, wenn der die Meßempfindlichkeit bestimmende Faktor derselbe sein soll.[1])

Die Größe von K, mit welcher die in der Tabelle angegebenen Faktoren zu multiplizieren sind, um den Ausschlag des Galvanometers für eine bestimmte Widerstandsänderung zu erhalten, ist je nach der Belastung des zu messenden Widerstandes und der Empfindlichkeit des benutzten Galvanometers verschieden.

Nehmen wir $i\sqrt{A} = 0{,}01$ an, entsprechend einer Stromstärke von 0,01 Ampere bei der Messung eines Widerstandes von 1 Ohm, wie es bei Präzisionsmessungen häufig annähernd der Fall sein wird, und berechnen K für eine

[1]) Bei den Zahlen der Tabelle ist der Strom für die Messung von 0,001 Ohm bereits 10mal so groß vorausgesetzt (wegen $i\sqrt{A} =$ konst., unter welcher Bedingung die Zahlen der Tabelle abgeleitet sind), als bei der Messung von 0,1 Ohm.

Widerstandsänderung von $\varepsilon = 10^{-6}$, d. h. also die Meßempfindlichkeit, die der Widerstandsänderung von 1 Milliontel entspricht, so wird:

$$K = 10^{-8} c_0 \text{ Skalenteilen.}$$

Da eine Galvanometerempfindlichkeit von $c_0 = 10^8$ für mittlere Verhältnisse (Galvanometerwiderstand 1 Ohm, halbe Schwingungsdauer 5 Sekunden, 2 m Skalenabstand) mit guten Nadelgalvanometern erreichbar ist, so kann unter den obigen Annahmen K durchschnittlich gleich 1 Skalenteil angenommen werden, wovon etwa der zehnte Teil noch mit einiger Sicherheit ablesbar sein wird.

Die Faktoren der obigen Tabelle geben dann direkt unter den gemachten Voraussetzungen den Galvanometerausschlag für $\varepsilon = 10^{-6}$ an, und man kann nunmehr leicht auch für andere Verhältnisse die zu erwartenden Ausschläge ableiten.

VI. Andere Methoden der Widerstandsmessung.

Außer den im Vorstehenden angegebenen Methoden sind noch mancherlei Anordnungen zur Messung von Widerständen in den Lehrbüchern aufgeführt, die unter Umständen in gewissen Fällen, z. B. in der Telegraphie von Nutzen sein können, denen aber im allgemeinen nicht die Präzision der bereits behandelten Methoden zukommt. So war besonders früher in England die Methode von Carey-Foster in Gebrauch, die zwei zeitlich getrennte Messungen erfordert. Eine spezielle Methode zur Messung von Quecksilbernormalen von 1 Ohm (Modifikation der Wheatstoneschen Brücke) ist z. B. von F. E. Smith[1]) angegeben worden.

Über die Messungsweise mittelst des Kompensationsapparates ist bereits an anderer Stelle das nötige mitgeteilt worden. In den Fällen, bei welchen eine geringere Genauigkeit erforderlich ist, kann man die bei der Wheatstoneschen bzw. Thomsonschen Methode angegebenen einfacheren Anordnungen verwenden, mit denen man imstande ist, rasch Widerstandsmessungen ohne größere Rechnung auszuführen. Noch einfacher gestaltet sich die Messung mit direkt zeigenden Instrumenten, den sogenannten Ohmmetern, welche als Zeigerinstrumente nach Art der Amperemeter und Voltmeter in den Handel gebracht werden.

Ohmmeter. Man kann zwei Arten von Ohmmetern unterscheiden, Ohmmeter mit einfachem Stromkreis und solche mit gekreuzten Spulen.

1. Ohmmeter mit einfachem Stromkreis.

Der zu messende Widerstand wird in den Stromkreis eines oder mehrerer Akkumulatoren eingeschaltet, der ein Präzisionsamperemeter nach dem Drehspulsystem enthält. Die Skala dieses Instrumentes zeigt aber nicht die Stromstärke, sondern den dieser entsprechenden Widerstand ($r = e/i$) direkt an. Einem großen Ausschlag, also großer Stromstärke i entspricht ein kleiner Widerstand und umgekehrt. Da der Ausschlag der Spannung e der verwendeten Stromquelle proportional ist, so muß das Instrument bei jeder Stromquelle besonders eingestellt werden. Hierzu wird der Stromkreis ohne eingeschalteten Widerstand geschlossen und der Zeiger auf eine bestimmte Marke (entsprechend $r = 0$) eingestellt oder es wird ein Widerstand von bekannter Größe beigegeben, der in den Apparat eingebaut ist und mit dessen Hilfe der entsprechende Ausschlag hergestellt wird. Dies geschieht meist durch Veränderung der Empfindlichkeit des Instrumentes mittelst eines verschiebbaren magnetischen Nebenschlusses. Vollkommener sind die im folgenden angeführten Ohmmeter, bei welchen die Nullpunktseinstellung in Fortfall kommt.

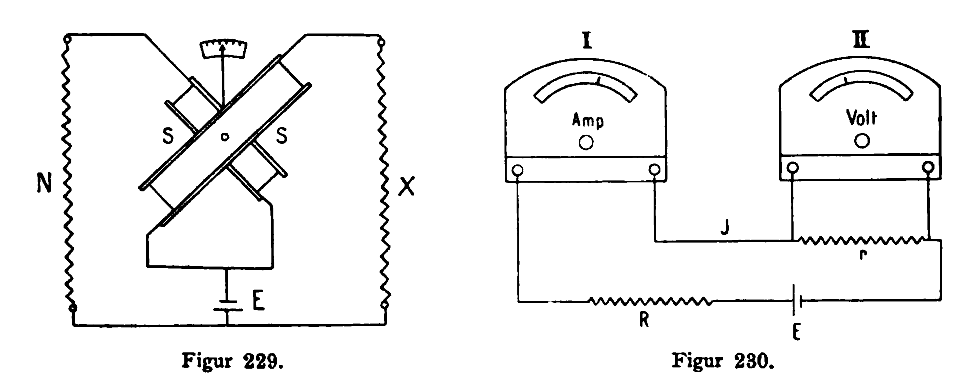
[1]) F. E. Smith, National Physical Laboratory, Teddington, Coll. Res. 4. 189. 1908.



2. Ohmmeter mit gekreuzten Spulen.

Bei diesem Instrumente kommt eine Differentialmethode in Anwendung, so daß seine Einstellung nicht von der Stromquelle abhängig ist; der Ausschlag wird nur durch das Verhältnis des zu messenden zu einem Vergleichswiderstand bestimmt. Im stromlosen Zustand ist keine Richtkraft vorhanden; erst nach dem Anlegen einer Stromquelle stellt sich der Zeiger auf einen bestimmten Skalenteil ein.

Bei einem von Hartmann & Braun (Bruger) konstruierten Instrumente sind zwei gekreuzte Spulen vorhanden (Figur 229), die sich in einem inhomogenen Magnetfeld befinden und drehbar aufgehängt sind. Die eine der Spulen ist in der aus der Figur ersichtlichen Weise dauernd an einen Normalwiderstand N angeschlossen, während an die andere der zu messende Widerstand X angelegt wird. Die Art der Stromverzweigung, die derjenigen eines Differentialgalvanometers ähnlich ist, zeigt die Figur 229. Bei Gleichheit der Widerstände N und X fließen gleich starke Ströme durch beide Spulen, und die Einstellung des Zeigers gibt dann den dem Widerstande N entsprechenden Wert an. Der Drehungswinkel ist infolge der Inhomogenität des Feldes eine Funktion des



Figur 229. Figur 230.

Feldstärkeverhältnisses beider Spulen. Einem bestimmten Widerstandsverhältnis $X:N$ entspricht daher auch ein bestimmter Drehungswinkel. Das Meßbereich wie auch den Skalenwert kann man verändern durch Abänderung der Polform des Feldmagnetes.

Indirekte Widerstandsmessung mittels Ampere- und Voltmeters. Falls die mittelst des Ampere- und Voltmeters zu erreichende Genauigkeit von ca. 1 Promille ausreicht, ist es auch mitunter bequem, mittelst dieser Instrumente den Widerstand indirekt zu messen. Die hierzu nötige Anordnung ist aus der Figur 230 ohne weiteres verständlich; der Widerstand bestimmt sich als der Quotient der Ablesung am Voltmeter geteilt durch diejenige am Amperemeter.

Zu beachten ist dabei, daß auch durch das Voltmeter ein Strom fließt, der unter Umständen zu berücksichtigen ist. Das Amperemeter gibt den Gesamtstrom an, der sich in dem Widerstande r und dem Voltmeter verteilt.

Bedeutet e die am Voltmeter abgelesene Spannung, I die vom Amperemeter angezeigte Stromstärke, V den Widerstand des Voltmeters, so berechnet sich der zu messende Widerstand r als:

$$r = \frac{e}{I}\left(1 + \frac{r}{V}\right) \text{ oder } r = \frac{e}{I - \frac{e}{V}} \quad . \tag{166}$$

Das Glied r/V kann nur dann gegen 1 vernachlässigt werden, wenn V groß genug gegen r ist.

Beispiel. Es werde z. B. ein Widerstand von 0,01 Ohm dadurch gemessen, daß die Spannungsdifferenz an seinen Enden bestimmt wird, während er von einem Strome von 10 Ampere durchflossen wird, wobei zur Spannungsmessung ein Voltmeter von 1 Ohm Widerstand, bei dem 1 Skalenteil 10^{-3} Volt entsprechen möge, benutzt wird. Das Amperemeter ergebe die Ablesung $I = 9{,}80$ Ampere, das Voltmeter zeige einen Ausschlag von 97 Skalenteilen, entsprechend $e = 0{,}0970$ Volt. Dann berechnet sich r, da $V = 1$ ist, als:

$$r = \frac{0{,}0970}{9{,}80 - 0{,}0970} = 0{,}01000 \text{ Ohm} \quad ,$$

während e/I den Wert 0,00990 ergeben würde. Der Widerstand würde somit um $1\,^0/_0$ zu niedrig gemessen werden ($r/V = 0{,}01$), wenn der Widerstand des Voltmeters nicht berücksichtigt würde.

C. Messmethoden für Stromstärke, Elektrizitätsmenge, Spannung, Energie.

1. Strommessung.

Für die Strommessung können alle im Abschnitt I beschriebenen Instrumente, welche auf der Wirkung des Stromes beruhen, Verwendung finden.

1. Mit der in Abschnitt III beschriebenen Meßmethode mittelst des Kompensationsapparates wird die Stromstärke durch einen in internationalen Einheiten bekannten Widerstand und ein Normalelement gemessen.

Die Strommessung ist nach dieser Methode auf Bruchteile von Zehntausendstel auszuführen, wenn alle notwendigen Korrektionen an den Widerständen und dem Normalelemente angebracht werden. Noch genauer als mit dem Kompensationsapparate läßt sich die Messung in derselben Weise unter Benutzung von genau bekannten Widerstandsbüchsen ausführen, die dann so zu wählen sind, daß die durch den Strom in dem betreffenden Widerstande erzeugte Klemmenspannung gerade durch die elektromotorische Kraft des Normalelementes kompensiert wird. Bei Widerstandsbüchsen von nicht zu kleinem Betrage läßt sich dies stets durch einen passenden Nebenschluß erreichen, der an die Büchse angelegt wird.

2. Bei geringeren Anforderungen an die Meßgenauigkeit kann man die Stromstärke sehr bequem mit den direkt zeigenden Amperemetern (p. 178) messen; auf diese Weise kann man etwa eine Genauigkeit von ein Promille erzielen, wenn die zur Messung benutzten Instrumente genau geeicht sind. Für kleinere Ströme sind die Amperemeter direkt zu benutzen, bei größeren Strömen unter Verwendung eines geeigneten Nebenschlusses. Doch ist in letzterem Falle für genaue Messungen die Temperatur des Nebenschlusses und des Amperemeters zu berücksichtigen.

Die den Amperemetern beigegebenen Nebenschlüsse sind meist so eingerichtet, daß die Ablesung des Amperemeters die Stromstärke bis auf eine Zehnerpotenz ergibt. Hat das betreffende Amperemeter den Widerstand g, der Nebenschluß den Widerstand r, so fließt durch das Amperemeter nur der Bruchteil:

$$\frac{r}{r+g} \tag{167}$$

des Gesamtstromes, der gemessen werden soll. Daher ist die Angabe des Amperemeters mit dem Faktor:

$$f = 1 + g/r$$

zu multiplizieren, wenn man die Größe des Gesamtstromes haben will. Man gibt daher den Nebenschlüssen zweckmäßig Werte von $r = {}^1/_9\, g$, ${}^1/_{99}\, g$, ${}^1/_{999}\, g$ usw. Dann wird der Faktor entsprechend:

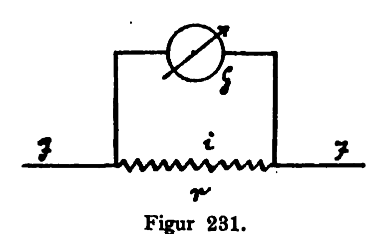
$$f = 10,\ 100,\ 1000 \text{ usw.}\quad ,$$

d. h. die Ablesung ist mit 10, 100, 1000 zu multiplizieren.

Häufig sind derartige Nebenschlüsse in das Instrument selbst eingebaut. Für größere Stromstärken werden besondere Nebenschlüsse erforderlich, welche an das Amperemeter durch Verschraubung angeschlossen werden können (vgl. die Figuren 113 und 114, p. 182).

Das Verhältnis g/r hängt von der Temperatur ab, falls nicht die Temperaturkoeffizienten für die Widerstände des Nebenschlusses und des Amperemeters die gleichen sind. Die Nebenschlüsse bestehen zweckmäßig aus Manganin, dessen Veränderung mit der Temperatur für die hier erreichbare Genauigkeit vernachlässigt werden kann; dagegen ist die Widerstandsänderung des Amperemeterwiderstandes mit der Temperatur, besonders bei Instrumenten von kleinem Widerstande nicht immer völlig kompensiert, da die Drahtwindungen zum Teil wenigstens aus Kupfer bestehen, welches eine Temperaturänderung von ca. + 4 Promille pro Grad besitzt. Bei genauen Messungen muß also in diesen Fällen die Temperatur in Rücksicht gezogen werden. Die gebräuchlichen Amperemeter besitzen meist einen Widerstand von 1,10 oder 100 Ohm; vgl. auch hierüber die Angaben auf p. 181.

3. Ähnlich wie mit dem Kompensationsapparat kann man die Stromstärke auch mit einem Voltmeter messen, indem man die Spannungsdifferenz ermittelt, die in einem bekannten Normalwiderstande von dem zu messenden Strome erzeugt wird. Nur muß man in diesem Falle, wenn nicht ein Voltmeter von sehr hohem Widerstande benutzt wird, auch den in diesem Instrument fließenden Strom berücksichtigen. Bei Benutzung des Kompensationsapparates ist dies nicht nötig, da die Spannungsdifferenz dann kompensiert wird und daher kein Strom durch das Galvanometer fließt. Das gleiche ist natürlich der Fall, wenn die Spannungsmessung mit einem Elektrometer vorgenommen wird. Die an der Lesung des Voltmeters anzubringende Korrektion ergibt sich leicht aus der folgenden Überlegung. Hat das Voltmeter den Widerstand g und die Büchse, an deren Enden mittelst des Voltmeters die Spannung E abgelesen wird, den Widerstand r (Figur 231), so ist der durch r fließende Teilstrom



Figur 231.

$$i = J\frac{g}{r+g}\quad , \tag{168}$$

wenn J den zu messenden Gesamtstrom bedeutet. Aus der am Voltmeter abgelesenen Spannung E folgt also nicht, wie es bei Stromlosigkeit des Voltmeters der Fall wäre, $J = E/r$, sondern:

$$J = \frac{E}{r}\left(1 + \frac{r}{g}\right)\quad . \tag{169}$$

In dem Klammerfaktor ist r/g nur dann zu vernachlässigen, wenn g groß genug gegen r ist; bei einer Messung auf ein Promille, wie sie mit solcher Methode möglich ist, müßte also g mindestens gleich 1000 r sein. Wenn dies nicht der Fall ist, muß der Korrektionsfaktor berücksichtigt werden. Bei der Messung sehr großer Ströme, wobei man meist sehr kleine Widerstände für r verwendet, wird

die Korrektion in der Regel vernachlässigt werden können; für gewöhnlich also dann, wenn man Meßwiderstände von $^1/_{1000}$ Ohm und weniger benutzt. Wenn die Empfindlichkeit der Apparate ausreicht, kann man auch den Widerstand des Voltmeters durch einen Vorschaltwiderstand entsprechend vergrößern, und dadurch das Korrektionsglied zum Verschwinden bringen.

4. Für die Messungen mit dem Torsionsgalvanometer gelten dieselben Ausführungen, welche für das Amperemeter und das Voltmeter gemacht worden sind. Die Eichung aller dieser Apparate wird am besten mittelst des Kompensationsapparates vorgenommen, kann aber natürlich auch mit einem anderen Instrumente erfolgen, aus dem sich die Stromstärke in absolutem Maße ableiten läßt. (Silbervoltameter und sonstige Voltameter, Tangentenbussole und Stromwagen usw.)

5. Die Strommessungen nach anderen Methoden ergeben sich aus den Angaben in Abschnitt I von selbst. In England wird zur Strommessung, wie erwähnt, häufig die Stromwage von Lord Rayleigh benutzt (p. 187); doch liefert diese den Strom in absolutem CGS-Maß, nicht in internationalem Maße, was jedoch für die hierbei in Betracht kommende Genauigkeit ohne Bedeutung ist. In ähnlicher Weise kann auch die Tangentenbussole oder eine geeichte Sinusbussole oder sonst eines der früher beschriebenen Strommeßinstrumente Anwendung finden, doch wird dies nur ausnahmsweise geschehen, da die an erster Stelle angegebenen Methoden bequemer und im allgemeinen auch zuverlässiger sind. Aus demselben Grunde wird man nur in besonderen Fällen auf eines der Voltameter (Silber-, Kupfer-, Wasser- usw. Voltameter p. 189) zurückgreifen. Für die Messung mit diesen Instrumenten ist alles Erforderliche bereits früher erwähnt worden.

Hitzdrahtinstrumente und optische Pyrometer (vgl. p. 188) werden meist nur für Wechselströme verwandt, können aber natürlich auch bei Gleichstrom Anwendung finden. Die Eichung geschieht mit Gleichstrom mittelst des Kompensationsapparates oder anderer geeichter Stromzeiger. Auch kann die in einem bekannten Widerstand entwickelte Stromwärme zur Messung der mittleren Stromstärke auf kalorimetrischem Wege benutzt werden, da die in dem Widerstande r durch den Strom i entwickelte Stromwärme proportional ri^2 ist. Nur muß man dabei die durch die Erwärmung des Widerstandes bedingte Änderung desselben in Rücksicht ziehen.

6. Es bieten sich auch noch andere Methoden zur Messung der Stromstärke, wie z. B. die durch elektromagnetische Drehung des polarisierten Lichtes in einem Polarisationsapparat, die aber wohl kaum bisher praktische Anwendung gefunden hat. Der Ablenkungswinkel kann dadurch vergrößert werden, daß man den Strahl mehrmals hin und her reflektieren läßt. Die elektromagnetische Drehung ist absolut am größten bei Schwefelkohlenstoff und ist dem magnetischen Felde sowie der Länge der von dem Lichtstrahle durchflossenen Flüssigkeitssäule proportional. Für das Feld von 1 Gauß (p. 281) beträgt der Drehungswinkel für eine Flüssigkeitssäule von Schwefelkohlenstoff bei einer Länge von 1 cm (Natriumlicht) ca. 0,4 Gradminuten.

7. Messung eines kurz dauernden Stromes siehe ballististisches Galvanometer auf p. 272.

2. Messung einer Elektrizitätsmenge.

1. Die Elektrizitätsmenge, welche einem länger fließenden elektrischen Strom entspricht, wird durch $\int i\,dt$ gemessen und ist bei konstantem Strom einfach das Produkt von Strom mal Zeit. In diesem Falle genügt es, Strom und Zeit gesondert zu messen. Anderenfalls kann man die Stromstärke von Zeit zu Zeit beobachten und aus der nach diesen Beobachtungen aufgetragenen Kurve auf

geometrischem Wege oder in anderer Weise das gesuchte Integral berechnen. Zweckmäßig sind statt dessen hierfür registrierende Amperemeter zu benutzen, welche die Stromstärke kontinuierlich aufschreiben (p. 188).

2. Direkt gemessen wird das Integral durch die verschiedenen Voltameter (p. 189), sowie durch die Elektrizitätszähler, welche nach Art eines Motors, einer Uhr oder auch eines Voltameters gebaut sind.

3. Die auf einem Kondensator befindliche Elektrizitätsmenge wird durch die Kapazität (vgl. Art. Vc) desselben und die Spannung gemessen, auf welche er geladen ist. Sie kann auch durch Entladung mittelst eines ballistischen Galvanometers bestimmt werden (siehe 4). Die Messung der Spannung des Kondensators muß anderenfalls mittelst des Elektrometers erfolgen (Art. I c, Bd. I).

4. Messung eines Stromstoßes, ballistisches Galvanometer. Wenn die zu messende Elektrizitätsmenge nur eine beschränkte ist und in kurzer Zeit durch ein Galvanometer entladen werden kann, so läßt sich aus dem sogenannten ballistischen Ausschlag die Elektrizitätsmenge berechnen, falls die nötigen Konstanten des Galvanometers bekannt sind (ballistisches Galvanometer). Die Schwingungsdauer des beweglichen Systemes, auf welches der Stromstoß wirkt, muß so groß sein, daß der Stoß innerhalb der Zeit verläuft, in welcher das System sich noch in Ruhe befindet. Anderenfalls sind die folgenden Betrachtungen nicht mehr in aller Strenge richtig, und es müssen für die Abweichung von dieser Voraussetzung gewisse Korrektionen angebracht werden.[1])

Die Messung eines kurzen Stromstoßes wird häufig als Hilfsmittel zur Messung kurz dauernder Zeiten verwandt (Geschoßgeschwindigkeit) und besitzt deshalb eine gewisse allgemeinere Bedeutung. Im übrigen spielt sie eine wesentliche Rolle bei magnetischen Messungen, zur Bestimmung der Magnetisierungskurven von Eisen usw.

Ist die dynamische Galvanometerkonstante (p. 150) gleich q, so wird auf das bewegliche System von dem Strom ein Drehmoment $q\,i\,dt$ ausgeübt, und die dem System durch diesen kurzen Stromstoß erteilte Geschwindigkeit ist dem Drehmoment direkt und der Trägheit K des Systemes umgekehrt proportional. Die Geschwindigkeit v_0, welche dem gesamten Stromstoß $\int i\,dt$ entspricht, ist also:

$$v_0 = \frac{q}{K}\int i\,dt = \frac{q}{K}E \quad , \tag{170}$$

wenn E die zu messende Elektrizitätsmenge bedeutet.

Diese Geschwindigkeit erzeugt einen Ausschlag, der für ein gedämpft schwingendes System gegeben ist durch die Gleichung (45, p. 144)[2]):

$$\varphi_1 = \frac{v_0 T}{\pi\sqrt{1+\left(\frac{\Lambda}{\pi}\right)^2}}\,k^{-\frac{1}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\Lambda}} \quad . \tag{171}$$

Da nun ferner die Beziehung besteht (10, 49, 54, p. 137, 145, 150):

$$\frac{K}{q} = \frac{\tau^2}{\pi^2}C = \frac{T^2}{\pi^2+\Lambda^2}C \quad , \tag{172}$$

so erhält man im Falle gedämpfter Schwingungen:

$$E = C\frac{\tau}{\pi}k^{\frac{1}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\Lambda}}\cdot\varphi_1 \quad , \tag{173}$$

[1]) Vgl. z. B. H. Diesselhorst, Ann. d. Phys. 9. 712. 1902.

[2]) Bei Gleichung (45) p. 144 fehlt im Nenner der Faktor π.

worin k das Dämpfungsverhältnis, Λ das logarithmische Dekrement, C die Galvanometerkonstante (p. 150), T die (halbe) Schwingungsdauer im gedämpften, τ im ungedämpften Zustande und φ_1, den ersten (ballistischen) Ausschlag bedeutet. Die Konstante C kann durch Ablenkung des Systemes mittelst eines konstanten Gleichstromes von bekannter Größe bestimmt werden.

Für den aperiodischen Grenzfall, der für das Drehspulgalvanometer von Wichtigkeit ist, erhält man aus den früher angegebenen Gleichungen in analoger Weise:

$$E = C\frac{\tau}{\pi} e \varphi = C \mathfrak{T} e \varphi \quad . \tag{174}$$

Hierin ist $\mathfrak{T}$ die Zeitdauer des ballistischen Ausschlages, τ die Schwingungsdauer des ungedämpft schwingenden Systemes, φ der ballistische Ausschlag, e die Basis der natürlichen Logarithmen.[1])

Aus den auf p. 144 angegebenen Tabellen für $k^{\frac{1}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\Lambda}}$ usw. kann man die zur Berechnung von E nötigen Daten entnehmen. Wenn das System völlig ungedämpft ist, wird der Exponentialfaktor $= 1$ und man erhält einfach:

$$E = C\frac{\tau}{\pi}\varphi_1 \quad . \tag{175}$$

Die Schwingungsdauer des Systemes muß so groß sein, daß man den Umkehrungspunkt noch sicher ablesen kann. Eine ungedämpfte Schwingungsdauer von 10 Sekunden (halbe Schwingungszeit) wird dazu im allgemeinen ausreichen.

Die Ausschläge, welche an der Skala abgelesen werden, müssen in der früher angegebenen Weise auf Bogen reduziert werden (vgl. p. 129). Die Messung ist auch hier — wie bei Ausschlägen überhaupt — nur so genau, als die Skala es zuläßt. Größere Genauigkeit kann man nur dadurch erreichen, daß man die Ausschläge in irgendeiner Weise kompensiert.

Wenn man eine direkte Eichung des ballistischen Galvanometers mittelst einer bekannten Elektrizitätsmenge vornimmt, kann man die vorstehend angegebene Berechnungsweise und die Empfindlichkeitsbestimmung mittelst eines konstanten Stromes usw. umgehen.

Eine solche Elektrizitätsmenge erhält man z. B. auf die Weise, daß man einen Kondensator von bekanntet Kapazität auf eine bekannte Spannung, z. B. mittelst einer Batterie von Normalelementen, auflädt. Oder man benutzt einen Induktionsstoß, der durch einen Erdinduktor hervorgebracht werden kann oder dadurch, daß man einen Magnet in einer Spule schnell verschiebt (Magnetinduktor). Der Spulenwiderstand darf dann aber keine stärkere Selbstinduktion besitzen, weil sonst der Ablauf des Induktionsstromes nicht rasch genug erfolgt. Der Magnet besitzt Anschläge, zwischen denen er verschoben wird. Im letzteren Falle muß das magnetische Moment des Stabes bekannt sein.

Ein wichtiges Instrument zur Hervorbringung sehr kurz dauernder Ströme ist der von HELMHOLTZ angegebene Pendelunterbrecher.[2])

Läßt man in sehr kurzen Zwischenräumen aufeinanderfolgende Stromstöße gleicher Größe auf das bewegliche System wirken, so erhält man wie bei einem konstanten Strome einen dauernden Ausschlag, der der mittleren Stromstärke entspricht, welche erhalten wird, wenn man die in der Zeiteinheit vorhandene Summe von Stromintegralen auf die ganze Zeit einer Sekunde gleichmäßig ver-

---

[1]) Es ist $e = k^{\frac{1}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{\pi}{\Lambda}}$ für $k = \Lambda = \infty$.

[2]) Vgl. H. HELMHOLTZ, Berl. Mon.-Ber. 1871. 295. — N. SCHILLER, Pogg. Ann. **152**. 585. 1874. — L. HOLBORN, Berl. Sitz.-Ber. 1896. 173. — M. TH. EDELMANN, Ann. d. Phys. **3**. 274. 1900. — M. GILDEMEISTER und O. WEISS, Ztschr. f. Instrk. **25**. 175. 1905.

teilt. Ist also E die dem einzelnen Stromstoße entsprechende Elektrizitätsmenge und erfolgen n Stöße der gleichen Art in der Sekunde, so ist die mittlere Stromstärke $= n\,E$.

Läßt man die Stromstöße aber nur erfolgen, wenn das System bei der Schwingung jedesmal durch die Gleichgewichtslage geht, so entsteht je nach der Anordnung, in welcher die Stromstöße ausgeübt werden, ein Dauerzustand aufeinanderfolgender gleichmäßiger Ausschläge. Diese Methoden werden als Multiplikations- und Zurückwerfungsmethoden bezeichnet. Mittelst der Multiplikationsmethode lassen sich Ausschläge, welche zur Messung zu unbequem klein sind, durch stete Wiederholung vergrößern. (Näheres hierüber siehe z. B. in dem Lehrbuche von KOHLRAUSCH.)

III. Spannungsmessung.

Die Spannungsmessung mittelst Elektrometers ist im ersten Bande des Buches behandelt.

Auch die Messung mit Hilfe des Kompensationsapparates ist bereits früher (p. 215) besprochen worden. Die zu messende Spannung wird danach unter Zuhilfenahme eines bekannten Widerstandsverhältnisses auf die Spannung eines Normalelementes zurückgeführt. Genauer als mit Hilfe des Kompensationsapparates läßt sich dies, in ähnlicher Weise wie es bei den Strommessungen angegeben ist, mit genau bekannten Widerstandsbüchsen ausführen. Über die hierbei befolgte Meßmethode ist nichts weiter zu bemerken; sie ist derjenigen mit dem Kompensationsapparate ganz analog.

Bei geringerem Anspruche an die Genauigkeit der Messung läßt sich auch bei der Spannungsmessung sehr bequem mit den direkt zeigenden Instrumenten (Voltmeter) messen. Man kann mit diesen bis zu einer Genauigkeit von etwa ein Promille kommen. Um die Instrumente auch für andere Meßbereiche benutzen zu können, verwendet man Vorschaltwiderstände, die bei manchen Instrumenten bereits eingebaut sind. Die Vorschaltwiderstände sind, ebenso wie die Nebenschlüsse (p. 269), zweckmäßig so bemessen, daß man die Ablesung an dem Instrumente nur mit einer Zehnerpotenz zu multiplizieren braucht, um daraus die zu messende Spannung abzuleiten. Zu diesem Zwecke gibt man den Vorschaltwiderständen den Betrag von 9 g, 99 g, 999 g usw., wenn g den Widerstand des Voltmeters bedeutet. Dann sind die Angaben des Voltmeters bzw. durch 10, 100, 1000 zu dividieren.

Auf die Temperatur des Voltmeters ist nur in seltenen Fällen Rücksicht zu nehmen, bei Voltmetern mit größerem Widerstande, die meist einen aus Manganin bestehenden Ballastwiderstand besitzen, ist die Ablesung von der Temperatur fast völlig unabhängig (vgl. hierzu die Angaben p. 270).

Dagegen muß unter Umständen in Rücksicht gezogen werden, daß das Voltmeter nicht stromlos ist und daß daher die am Instrumente abgelesene Spannung zu klein sein kann und einer Korrektion bedarf.

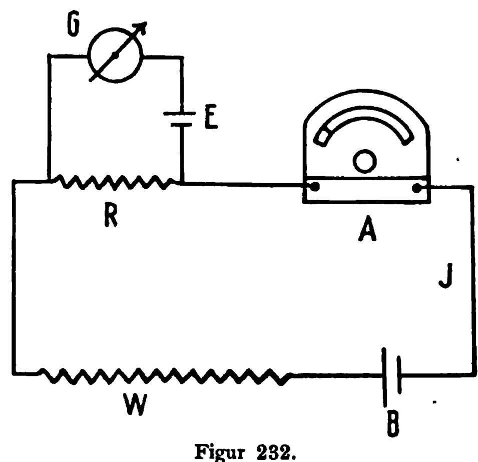
Es treten dann ähnliche Betrachtungen ein, wie sie auf p. 270 für das Amperemeter angestellt worden sind; denn das Voltmeter dieser Art ist ja eigentlich ein Strommesser und wird nur seines Gebrauches wegen als Voltmeter (bzw. Spannungsmesser) bezeichnet. Wird der Widerstand des Voltmeters mit g bezeichnet und der Widerstand, welchen die zu messende Spannungsdifferenz besitzt, mit r, so ist die Ablesung auch hier um den Betrag g/r zu vergrößern, welcher dann in Betracht kommt, wenn das Verhältnis g/r nicht kleiner als $^1/_{1000}$ ist. Vorausgesetzt ist dabei, was in den meisten Fällen zutreffen wird, daß durch das Anlegen des Voltmeters nicht die Gesamtstromstärke J (Figur 280, p. 268) geändert wird. Anderenfalls muß die Berechnung der wahren Spannung mittelst des KIRCHHOFFschen Verzweigungsgesetzes ausgeführt werden.

Man kann also z. B. nicht die Spannung eines Normalelementes mit einem Voltmeter von beispielsweise 100 Ohm Widerstand messen, da der Widerstand des Normalelementes unter Umständen etwa von derselben Größe ist. Die Spannungsmessung würde dann etwa nur die Hälfte der wahren Spannung ergeben.

Die Eichung der Voltmeter erfolgt in derselben Weise wie die der Amperemeter.

Zur Messung von Thermokräften und ähnlichen Größen kann, wenn eine Genauigkeit von 1 Promille ausreicht, vorteilhaft auch eine von LINDECK[1]) angegebene, und vielfach angewandte Modifikation der POGGENDORFFschen Kompensationsmethode Verwendung finden.

Wie Figur 232 zeigt, wird die zu messende Thermokraft oder sonstige elektromotorische Kraft E mit einem nur als Nullinstrument dienenden Galvanometer G in einen Stromkreis geschaltet, in welchem noch ein bekannter Meßwiderstand R liegt. Durch diesen Widerstand wird ein Strom von solcher Stärke gesandt, daß das Galvanometer G stromlos wird. Diese durch das Amperemeter A angezeigte Stromstärke i ist ein Maß für die gesuchte elektromotorische Kraft, welche gleich Ri ist. Gibt man R einen runden Betrag, z. B. 1, 10 usw. Ohm, so ist die abgelesene Stromstärke i bis auf eine Zehnerpotenz gleich der gesuchten Spannung. In dem Stromkreise des Amperemeters muß sich ein bequem zu handhabender Regulierwiderstand W befinden, mit dem man die Kompensation leicht vornehmen kann. Die Spannung wird also hier wie bei dem Kompensationsapparat von DIESSELHORST (p. 209) an einem festen Widerstande gemessen. Eine fertige Anordnung dieser Art wird z. B. von der Firma Siemens & Halske geliefert.



Figur 232.

IV. Energiemessung.

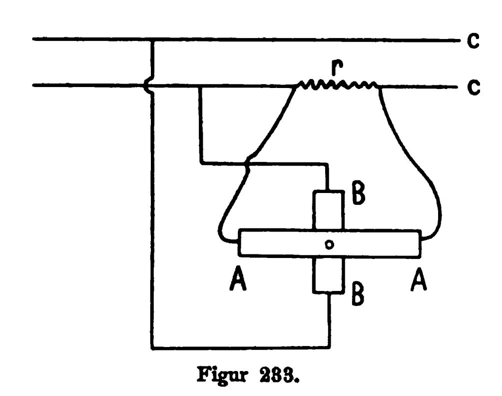
Die Messung der Energie oder Leistung des elektrischen Stromes kann entweder direkt mittelst des Dynamometers bzw. Wattmeters (siehe p. 186) erfolgen oder man kann Stromstärke und Spannung gesondert messen und die Energie durch Multiplikation beider Größen ableiten. Natürlich müssen dann die einzelnen zu messenden Größen einigermaßen konstant sein. Im allgemeinen hat man auch wieder auf die Stromverzweigung Rücksicht zu nehmen, wenn nicht mit stromlosen Instrumenten (Elektrometer, Kompensator) gemessen wird. Häufig müssen deshalb an der direkten Ablesung noch Korrektionen angebracht werden. Es greifen dann die früher angegebenen Betrachtungen Platz.

Die Figuren 120 (p. 185) und 233 zeigen Schaltungsweisen für das Dynamometer bzw. Wattmeter, wie sie häufig Anwendung finden. Bei der Anordnung nach Figur 120 soll die Energie gemessen werden, welche in dem Widerstande r fließt, bei der Anordnung nach Figur 233 die in dem Leitungsnetze cc verbrauchte Energie. Die Spannung wird in beiden Fällen mit der Spule BB verbunden, der Strom, welcher bei Figur 233 von einem Widerstande r abgezweigt ist, mit der Spule AA. Natürlich darf in dem betrachteten Fall die Netzspannung

[1]) ST. LINDECK und R. ROTHE, Ztschr. f. Instrk. 20. 293. 1900.

durch die Anschaltung des Wattmeters keine in Betracht kommende Änderung erfahren.

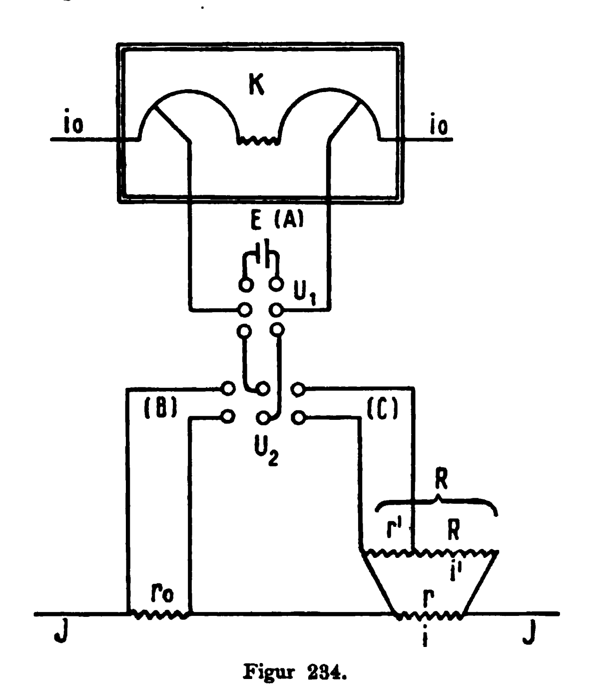
Ist der Widerstand der Spannungsspule *BB* (Figur 120) gleich *B*, so ist die an dem Wattmeter abgelesene Energie in dem Verhältnisse $B/(r+B)$ zu verkleinern, da durch den Widerstand *r*, in welchem die Energie gemessen werden soll, nicht der ganze durch die Spule *AA* fließende Strom hindurchgeht. Ebenso ist bei der Anordnung nach Figur 233 zu beachten, daß die Stromspule *AA* im Nebenschluß zu *r* liegt (vgl. Strommessung).



Figur 233.

In ähnlicher Weise ist zu verfahren, wenn die Energie durch Einzelmessung an einem Amperemeter und Voltmeter bestimmt wird. Auch dann ist die Stromverzweigung in der früher angegebenen Weise für jedes Instrument zu berücksichtigen.

Bei den vorstehend angeführten Fällen erfolgt die Energiemessung stets durch Berechnung des Produktes von Spannung und Stromstärke (EJ). Man kann aber die Energiemessung ebensogut auch auf die Messung eines Widerstandes und einer Spannung oder eines Widerstandes und einer Stromstärke zurück-



Figur 234.

führen, indem man also E^2/r oder $J^2 r$ mißt. Wenn man die Größe des Widerstandes unter den Versuchsverhältnissen kennt, braucht man nur eine Messung der Stromstärke oder der Spannung auszuführen, aus der man dann die Energie berechnen kann. Die Messung kann in diesem Falle auch mittelst eines Kompensationsapparates erfolgen. Derartige Messungen spielen z. B. häufig bei genauen kalorimetrischen Versuchen eine Rolle. Doch ist es in diesen

Fällen sicherer, mit dem Kompensationsapparat sowohl Spannung wie Stromstärke zu messen, weil die Widerstandsänderung bei Stromdurchgang meist nicht genau genug bekannt ist.[1])

Bei der Messung der Energie mittelst des Kompensationsapparates trifft man die Einrichtung zweckmäßig derart, daß man mittelst eines Umschalters die Stromstärke und die Spannung abwechselnd bestimmen kann. Hierbei ist es besonders bequem, wenn diese beiden Messungen nahe die gleiche Einstellung am Kompensationsapparat ergeben; auch kann man es so einrichten, daß man nahe dieselbe Einstellung für das Normalelement erhält. Dann liefern die Einstellungen am Kompensationsapparat Widerstandsverhältnisse, die alle nahe gleich eins sind, so daß man die Korrektionen der Widerstände des Kompensationsapparates nicht zu kennen braucht. Eine derartige Einrichtung zeigt Figur 284, in welcher K den Kompensator[2]), U_1 und U_2 die Umschalter und E das Normalelement bezeichnen. Durch den Widerstand r, in welchem die Energie gemessen werden soll, fließt der Strom i. Dieser soll bestimmt werden durch die Spannung an einem Normalwiderstande r_0, durch welchen aber ein etwas größerer Strom J hindurchgeht, da zu r ein Nebenschluß $R' = R + r'$ gelegt ist, um die Spannungsmessung zu ermöglichen. Vorausgesetzt ist, daß die Gesamtspannung zu groß zur direkten Messung ist, so daß nur die an dem Widerstand r' liegende Spannung mit dem Kompensator gemessen wird. Die Stromstärke in der Verzweigung sei i', diejenige in dem Kompensator i_0. Wenn die Spannung des Normalelementes E genannt wird, und die dieser Spannung entsprechende Einstellung am Kompensator A, ferner die der Spannung an r_0 (Stromstärkemessung) entsprechende Einstellung B, und endlich die der Spannung an r' (Spannungsmessung) entsprechende Einstellung C, so gelten die folgenden Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} E &= A\,i_0 \\ J r_0 &= B\,i_0 = \frac{BE}{A} \quad , \\ i' r' &= C i_0 = \frac{CE}{A} \quad . \end{aligned}\right\} \tag{176}$$

Man erhält daher für die Spannung an r:

$$\frac{R'}{r'}\,i_0\,C = \frac{R'}{r'}\,\frac{CE}{A} \quad , \tag{177}$$

und für den Strom i:

$$J\,\frac{R'}{R'+r} = \frac{R'}{R'+r}\,\frac{BE}{A r_0} \quad , \tag{178}$$

und hieraus als Ausdruck für die zu messende Energie W:

$$W = \frac{E^2}{r_0\left(1+\frac{r}{R'}\right)\frac{r'}{R'}} \cdot \left[\frac{CB}{A^2}\right] \quad , \tag{179}$$

oder auch, da $i = J - i'$ ist,

$$W = \left(\frac{E}{A}\right)^2 C\left(\frac{B}{r_0} - \frac{C}{r'}\right)\frac{R'}{r'} \quad . \tag{180}$$

---

[1]) Vgl. z. B. W. Jaeger u. H. von Steinwehr, Ann. d. Phys. **21**. 49. 1906.

[2]) In dem Potential-Stromkreis des Kompensators ist das als Nullinstrument dienende Galvanometer einzuschalten, das in der Figur nicht angegeben ist (vgl. z. B. Figur 175 p. 216).

In dem letzteren Ausdruck für W kommt der Heizwiderstand r nicht vor; falls er konstant genug ist, kann die bequemere Gleichung (179) benutzt werden.

Durch Umlegen des Umschalters U_2 wird abwechselnd Stromstärke und Spannung des Heizwiderstandes r gemessen; das Normalelement kann mittelst des Umschalters U_1 von Zeit zu Zeit eingeschaltet und gemessen werden.

Wenn gemäß den oben angegebenen Gesichtspunkten der Faktor CB/A^2, welcher aus den Ablesungen am Kompensator erhalten wird, nahe gleich eins gemacht wird, so gehen bei Gleichung (179) in die Messung nur ein die Spannung E des Normalelementes, der Widerstand r_0, welcher durch eine Normalbüchse dargestellt wird, und das Widerstandsverhältnis r'/R', welches gleichfalls durch Büchsen gebildet werden kann. (Das Verhältnis r/R' wird im vorliegenden Falle als kleine Korrektionsgröße angenommen, die man nur angenähert zu kennen braucht; anderenfalls muß man Gleichung (180) benutzen.) Es ist zu beachten, daß im vorliegenden Falle die an den Widerständen r_0 und r' liegenden Spannungen nahe gleich ein Volt sein müssen, wenn man ein Westonsches Normalelement verwendet. Beträgt der Widerstand r beispielsweise 10 Ohm und die Stromstärke i 10 Ampere, dann muß man zur Erfüllung der angegebenen Bedingungen für r_0 einen Widerstand von 0,1 Ohm wählen und die abgezweigte Spannung bei r' muß etwa $^1/_{100}$ der Gesamtspannung betragen. Man kann dann den Widerstand R' z. B. nahe gleich 10000 Ohm wählen, und von 100 Ohm abzweigen. Das Verhältnis r'/R' ist dann gleich 0,01, während das Korrektionsglied r/R' 0,001 beträgt. Die Energie ist in dem angeführten Beispiel, abgesehen von dem Faktor BC/A^2, nahe gleich 1000 E^2, d. h. etwa ein Kilowatt.

Absolute Maße und Einheiten.

Von W. JAEGER, Berlin-Friedenau.

(Literatur bis Ende Mai 1902 berücksichtigt.)

A. Absolute elektrische Maße.

Für die messende Physik und Technik sind die elektrischen Einheiten und Normale (siehe Abschnitt B und C) von besonderer Wichtigkeit. Theoretisch sind diese Größen definiert durch die absoluten Maße (Abschnitt A); sie sind aber selbst reproduzierbare, empirische Maße, für welche bestimmte Festsetzungen (jetzt meist gesetzliche Bestimmungen) getroffen worden sind und welche durch internationale Abmachungen vereinbart sind.

Mit Hilfe der sogenannten „absoluten Messungen" (Abschnitt D) werden diese Einheiten auf die absoluten theoretischen Größen zurückgeführt.

Auf die absoluten Maße selbst kann hier nur ganz kurz eingegangen werden; es sei z. B. verwiesen auf das Lehrbuch der Physik von F. KOHLRAUSCH, wo sie eingehender behandelt werden.

Die absoluten Maße werden auch in der Elektrizität zurückgeführt auf die Einheiten der Länge, Masse und Zeit, auf cm, g, sek. (CGS-System) oder mm, mg, sek. usw.

Man unterscheidet das elektrostatische und das elektromagnetische (bzw. elektrodynamische) Maßsystem, je nachdem man die Anziehung zwischen ruhenden elektrisch geladenen Teilchen oder diejenige zwischen einem Strom und einem Magneten (bzw. zwischen zwei Stromleitern) zugrunde legt. In jedem der Systeme ist eine — nicht dimensionslose — Konstante willkürlich gleich 1 gesetzt. Beide Maßsysteme stehen daher in einem bestimmten Verhältnis, das sich aus den Dimensionen der einzelnen Größen ergibt. Die Beziehung zwischen den beiden Maßsystemen wird durch die Konstante $v = 300 \times 10^8$ CGS (Lichtgeschwindigkeit) vermittelt; in welcher Weise dies der Fall ist, wird später noch näher angegeben.

1. Elektrostatische Einheiten. Die elektrostatischen Einheiten gründen sich auf die Definition, daß die Elektrizitätsmenge Eins eine solche ist, welche die ihr gleich große Menge aus der Entfernung Eins (1 cm) mit der Kraft Eins[1]) (1 Dyn = 0,00101976 g-Gew. an der Erdoberfläche unter 45° Breite), gemäß dem COULOMBschen Gesetz abstößt:

$$\frac{e^2}{l^2} = k \quad , \tag{1}$$

wo e die Elektrizitätsmenge in elektrostatischem Maß, l die Entfernung der beiden geladenen Teilchen und k die Kraft (mechanisch gemessen) bedeutet. Da die Dimension einer Kraft gleich $[l\,m\,t^{-2}]$ ist[2]), so ergeben sich folgende Dimensionen der elektrischen Größen im elektrostatischen Maßsystem[3]):

---

[1]) Die Kraft 1 im CGS-System (1 Dyn) ist etwas größer, als die Anziehung der Erde auf die Masse von 1 mg an der Erdoberfläche.

[2]) l = Länge, m = Masse, t = Zeit; die Bezeichnung der Dimension wird nach bekanntem Gebrauch in eckigen Klammern angegeben.

[3]) Da $e^2 = k l^2 = [l^2 . l m t^{-2}]$ ist, also $e = l\sqrt{k}$.

Elektrizitätsmenge $e = [l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}]$.
Elektrische Flächendichte $= [l^{-1/2} m^{1/2} t^{-1}]$
(definiert als Elektrizitätsmenge Eins auf Einheit der Fläche, also $= e/l^2$).
Elektrische Feldstärke $= [l^{-1/2} m^{1/2} t^{-1}]$
(Feld, in dem auf die Elektrizitätsmenge Eins die Kraft Eins ausgeübt wird).
Elektrische Kraftlinie $= [l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}]$
(hat dieselbe Dimension wie die Elektrizitätsmenge; von der Elektrizitätsmenge Eins gehen 4π Kraftlinien aus).
Potential, Spannung $= [l^{1/2} m^{1/2} t^{-1}]$
(Einheitskugel mit Elektrizitätsmenge Eins geladen, hat das Potential Eins, also $= e/l$, siehe Kapazität).
Kapazität $= [l]$
(Einheitskugel hat die Kapazität Eins; sie wird von der Elektrizitätsmenge Eins auf das Potential Eins geladen).
Stromstärke $= [l^{3/2} m^{1/2} t^{-2}]$
(Strom, bei welchem in der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge Eins durch den Querschnitt fließt, $= e/t$.)
Widerstand $= [l^{-1} t]$
(Widerstand, in dem die Spannung Eins zwischen den Enden desselben den Strom Eins erzeugt, = Spannung/Stromstärke).
Dielektrizitätskonstante; ist dimensionslos in diesem System.

2. Elektromagnetische Einheiten. Zur Ableitung der elektromagnetischen Einheiten (WEBERsche Einheit) muß man noch die magnetischen Einheiten zu Hilfe nehmen, welche in ganz analoger Weise wie die elektrostatischen Einheiten definiert sind. Die Dimension des Magnetpols Eins (Einheit des freien Magnetismus μ) ist daher im elektromagnetischen System (wie diejenige der Elektrizitätsmenge im elektrostatischen System) gleich $[l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}]$.

Nach dem BIOT-SAVARTschen Gesetz wird dann die Stromstärke Eins definiert als derjenige Strom i, dessen Längeneinheit aus der Entfernung Eins auf den Magnetpol Eins die senkrecht gerichtete Kraft Eins ausübt. Daraus ergeben sich unter Berücksichtigung der bei den elektrostatischen Maßen angegebenen Beziehungen folgende Dimensionen im elektromagnetischen Maßsystem (da nach dem angeführten Gesetz $\frac{i\,l}{l^2}\,\mu = k$ ist):

Stromstärke $= [l^{1/2} m^{1/2} t^{-1}]$
Elektrizitätsmenge $= [l^{1/2} m^{1/2}]$
(Strom $\times$ Zeit).
Magnetische Feldstärke $= [l^{-1/2} m^{1/2} t^{-1}]$
(Feldstärke, welche auf den magnetischen Einheitspol die Kraft Eins ausübt).
Magnetische Kraftlinie $= [l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}]$
(hat dieselbe Dimension, wie der Magnetismus; vom magnetischen Einheitspol gehen 4π Kraftlinien aus).
Potential, Spannung $= [l^{3/2} m^{1/2} t^{-2}]$
(die Spannung Eins herrscht an den Enden eines Leiters von der Längeneinheit, der mit der Geschwindigkeit Eins im magnetischen Feld Eins senkrecht zu den Kraftlinien bewegt wird und dabei selbst senkrecht zu den Kraftlinien steht).
Widerstand $= [l\, t^{-1}]$ [1])
(Spannung : Stromstärke).

---

[1]) Leitungsvermögen = 1/Widerstand $[l^{-1} t]$, spezifischer Widerstand (Widerstand eines Leiters von der Länge 1 und dem Querschnitt 1 $= [l^2 t^{-1}]$, spezifisches Leitungsvermögen = 1/spezifischer Widerstand $[l^{-2} t]$.

Stromleistung = $[l^2 m t^{-3}]$
(Spannung × Stromstärke = Arbeit in der Zeiteinheit).
Arbeit = $[l^2 m t^{-2}]$
(Leistung × Zeiteinheit).
Kraftlinienfluß = $[l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}]$
(Gesamtzahl der Kraftlinien im Querschnitt).
Kapazität = $[l^{-1} t^2]$
Induktionskoeffizient = $[l]$
(die Einheit besitzt ein Leiter, in dem die Spannung Eins erzeugt wird, wenn sich der Strom in der Zeiteinheit um Eins ändert).

Verhältnis der elektrostatischen zu den elektromagnetischen Einheiten siehe unten.

3. Praktische elektrische Einheiten. Im elektromagnetischen Maßsystem werden die Einheiten gewöhnlich nicht im CGS-System gemessen, sondern in einem System, welches für praktische Zwecke bequemere Einheiten liefert. Dadurch, daß man für diese Einheiten international gültige Namen eingeführt hat, wird zugleich die Ausdrucksweise bequemer und verständlicher. Von den Normalen, welche man, ebenfalls in internationaler Einigung, von diesen Einheiten geschaffen hat und den sogenannten „empirischen Einheiten“ wird in den nächsten Abschnitten B und C die Rede sein.

Die auf das absolute Maßsystem zurückgeführten „praktischen Einheiten“ werden nicht auf die gewöhnliche Längeneinheit, sondern auf eine Längeneinheit von 10^4 km (Länge des Erdquadranten), sowie auf 10^{-11} g als Masseneinheit bezogen; die Sekunde als Zeiteinheit ist dagegen beibehalten.

Im folgenden ist eine Zusammenstellung der Namen und ihrer Bedeutung, sowie die Beziehung der betreffenden Größen zum elektromagnetischen (z. T. auch elektrostatischen) Maßsystem angegeben.

Spalte 4 enthält die Größe der in Spalte 1 aufgeführten Einheiten in CGS-Einheiten des elektromagnetischen Maßsystems, Spalte 5 für einige der Einheiten die Beziehung zu den elektrostatischen CGS-Einheiten (vgl. p. 279).

	1	2	3	4	5
	Name	Bedeutung	Dimension im elektromagnetischen Maß	Theoretische Größe	Bemerkung ES = elektrostat. CGS-Einheiten
1	Coulomb	Elektrizitätsmenge	$l^{1/2} m^{1/2}$	10^{-1} CGS	= 3 × 10^9 ES
2	Ampere*	Stromstärke	$l^{1/2} m^{1/2} t^{-1}$	10^{-1} „	= 3 × 10^9 ES
3	Volt	Spannung, Potentialdifferenz	$l^{3/2} m^{1/2} t^{-2}$	10^8 „	= $^1/_{300}$ ES
4	Watt	Leistung	$l^2 m t^{-3}$	10^7 „	
5	Ohm	Widerstand	$l t^{-1}$	10^9 „	= $^1/_9$ × 10^{-11} ES
6	Maxwell	Magnetismus, Induktionsfluß	$l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}$	1 „	
7	Gauss	Feldstärke, Induktion	$l^{-1/2} m^{1/2} t^{-1}$	1 „	
8	Farad	Kapazität	$l^{-1} t^2$	10^{-9} „	= 9 × 10^{11} ES
9	Henry (Quadrant)	Selbstinduktionskoeff.	l	10^9 „	
10	Joule	Arbeit, Wärmemenge, Energie	$l^2 m t^{-2}$	10^7 „	(= 10^7 Erg) [1]

* 1 CGS = 10 Ampere wird auch mitunter in Deutschland als „Weber“ bezeichnet.

[1]) 1 Erg ist die Arbeit, welche die Masseneinheit verrichtet, wenn sie sich unter dem Einfluß der Kraft 1 („1 Dyn“ siehe Anm. 1 p. 279) um die Längeneinheit in Richtung der Kraft verschiebt; diese Arbeit ist etwa gleich derjenigen, welche eine Masse von 1 mg verrichtet, wenn sie an der Erdoberfläche um 1 cm fällt. Die oben angegebene Beziehung gilt nur für die theoretischen Einheiten streng, nicht dagegen für die internationalen praktischen Einheiten (s. später).

Die Größen 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 der Tabelle stehen in folgendem, aus den früher angegebenen Definitionen sich ergebenden Zusammenhang:

Ampere = Coulomb : Sekunde (Coulomb = Amperesekunde)
Volt = Ampere × Ohm
Watt = Volt × Ampere (Voltampere)
Joule = Watt × Sekunde (Wattsekunde)
Farad = Coulomb : Volt

$$\text{Henry} = \text{Volt} : \frac{\text{Ampere}}{\text{Sekunde}}.$$

Die unter 6 und 7 aufgeführten Größen: „Maxwell" und „Gauss" fallen aus dem Rahmen der internationalen praktischen Einheiten heraus, da sie Namen für die CGS-Einheiten selbst darstellen. Dieser Umstand ist bei Umrechnungen von elektromagnetischen zu rein magnetischen Größen recht störend. Die „magnetische Permeabilität", die auch viel gebraucht wird, ist im elektromagnetischem Maßsystem ohne Dimension, ebenso die „Suszeptibilität", die mit der Permeabilität in einfacher mathematischer Beziehung steht. Näheres hierüber siehe in dem Artikel über Magnetismus (Bd. IV).

Die dekadischen Vielfache und Bruchteile der oben angeführten Einheiten werden durch Vorsetzen bestimmter Ausdrücke bezeichnet (z. B. Milliampere, Kilowattstunde, Megohm, Mikrofarad usw.). Zur Bezeichnung dieser Größen dienen folgende Worte:

	Faktor		Faktor
Mega-	$= 10^6$	Mikro-	$= 10^{-6}$
Kilo-	$= 10^3$	Milli-	$= 10^{-3}$
Hekto-	$= 10^2$	Zenti-	$= 10^{-2}$
Deka-	$= 10$	Dezi-	$= 10^{-1}$

Nach Kilowatt wird z. B. die Leistung elektrischer Maschinen berechnet, nach Kilowattstunden wird die Elektrizität verkauft; die gebräuchlichen Einheiten, nach denen die Kapazität gemessen wird, ist meist das Mikrofarad usw. Auch die Kilowattstunde fällt etwas aus dem Rahmen der sonstigen Einheiten heraus, da wegen der Stunde der Faktor 3600 hinzutritt (1 Kilowattstunde = $3{,}6 \times 10^6$ Wattsekunden oder Joule), wodurch die Umrechnung auf andere Größen etwas umständlicher als bei Benutzung von Zehnerpotenzen wird. Doch hat sich diese Einheit in der Technik so eingebürgert, daß sie trotz dieser Inkonsequenz nicht mehr zu beseitigen ist.

4. Beziehung der elektrischen zu mechanischen Einheiten. Durch das Watt und Joule sind die elektrischen Maße mit den mechanischen verknüpft. Hierbei interessieren von den letzteren hauptsächlich die Pferdestärke und die Kalorie.

Die Pferdestärke = der Leistung von 75 Kilogrammeter in der Sekunde nach der bisherigen Definition ist eine sehr unbequeme und auch vom jeweiligen Ort abhängige Größe. Man hat danach rund zu setzen:

1 Kilowatt = 1,36 Pferdestärken oder
1 Pferdestärke = 0,74 Kilowatt.

Es ist daher mit Freuden zu begrüßen, daß man neuerdings bestrebt ist, an Stelle der Pferdestärke eine andere mechanische Einheit der Leistung einzuführen, welche der Größe nach mit dem Kilowatt identisch ist. Der Vorschlag geht von dem „AEF" (Ausschuß für Einheiten und Formelzeichen) aus und hat Aussicht, allseitig auch von den Maschinentechnikern angenommen zu werden.

Die Grammkalorie steht mit dem Joule gemäß der Festsetzung des „AEF“[1]) in folgender Beziehung:

1 g-Kalorie bei 15° C = 4,188 Joule[2]).

(Demnach entspricht also eine Kilowattstunde einer Wärmemenge von rund 860 kg-Kalorien.)

Ferner sind noch folgende Angaben von Interesse:

Das elektrochemische Äquivalent des Silbers ist gegeben durch die Beziehung, daß

1 Coulomb (= 1 Amperesekunde) 1,118 mg

Silber ausscheidet (siehe p. 285). Daraus ergibt sich, da das Molekulargewicht des Silbers nach den neusten Festsetzungen = 107,88 zu setzen ist, das einem Mol entsprechende Äquivalent:

F = 96494 [3]).

Elektrisches Elementarquantum (= Elektrizitätsmenge, welche mit einem einwertigen elektrolytischen Atom wandert, d. h. Elektrizitätsmenge eines Elektrons) = $1{,}57 \times 10^{-20}$ elektromagnetische oder $4{,}7 \times 10^{-10}$ elektrostatische CGS-Einheiten (Masse eines Elektrons = $8{,}7 \times 10^{-28}$ g).

B. Elektrische Einheiten.

Geschichtliches. Schon frühe war man bestrebt, an Stelle der auf die absoluten Maße gegründeten elektrischen Einheiten sogenannte „empirische Einheiten“ zu setzen, welche die theoretischen Einheiten verkörpern und jederzeit greifbare Maße derselben darstellen sollten. In ähnlicher Weise geschieht dies bekanntlich für die Länge und das Gewicht durch die Urmaße für das Meter und Kilogramm, deren Prototype in Breteuil aufbewahrt werden und welche die Basis für die Messungen auf diesem Gebiete darstellen. Der älteste Versuch zu diesem Zweck stammt wohl von Jakobi, der vorschlug, als Widerstandseinheit einen Draht aus reinem Kupfer von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt zu wählen; doch zeigte sich bald, daß diese Einheit infolge des variablen spezifischen Widerstandes des Kupfers, der je nach der Reinheit desselben und nach der Bearbeitung schwankend war, nicht geeignet erschien und auch zeitliche Änderungen aufwies. Für den Widerstand wurde die Frage durch einen Vorschlag von Werner v. Siemens[4]) gelöst. Die Siemens-Einheit, welche lange Zeit in Deutschland, besonders für telegraphische Messungen benutzt wurde, war danach definiert durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° C. Dieses Maß hat sich sehr bewährt und wird noch heute mit gewissen Modifikationen benutzt.

Doch war man in der Folge bestrebt, durch internationale Festsetzungen die praktischen Einheiten derart zu definieren, daß auch ihre Beziehung zu den absoluten Einheiten sichergestellt wurde.

1. Der erste Schritt hierzu geschah auf den Pariser Kongressen der Jahre 1881—84, an welchen hervorragende Gelehrte verschiedener Länder teilnahmen.

---

[1]) Vgl. Elektrot. Ztschr. **29**. 747. 1908; Verhdl. d. Deutschen Phys. Ges. 1908, p. 589.

[2]) Dieser Wert ist vielleicht etwas zu groß, wie neuere Messungen zu zeigen scheinen.

[3]) Die Bunsengesellschaft hat 1905 den Wert F = 96540 festgesetzt, welcher aber mit dem gesetzlichen Wert für das Silberäquivalent nicht im Einklang ist.

[4]) W. v. Siemens, Pogg. Ann. **110**. 1. 1860.



Von empirischen Einheiten wurde damals nur diejenige des Widerstandes definiert, indem das Ohm gleich 1,06 Siemens-Einheiten festgesetzt wurde. Dies ist das sogenannte „legale Ohm", welches auch bis 1894 von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Deutschland benutzt wurde. Das Ampere wurde zwar absolut definiert, es war aber beabsichtigt, dasselbe auf das Silbervoltameter zurückzuführen. Dies geschah damals nur deshalb nicht, weil die zu dieser Zeit vorliegenden Messungen mit dem Silbervoltameter noch nicht ausreichend für eine internationale Festsetzung des Wertes erschienen. Das Volt sollte aus den Einheiten für das Ohm und das Ampere abgeleitet werden.

2. Auf dem internationalen Elektrikerkongreß zu Chicago (1893) wurden dann alle drei Einheiten empirisch festgelegt. Für das Ohm kam ein Wert von 1,063 Siemenseinheiten zur Annahme (siehe später). Für das Ampere wurde das Mittel der von Lord RAYLEIGH und F. KOHLRAUSCH mit dem Silbervoltameter gefundenen Zahlen zugrunde gelegt. Es wurde die Festsetzung getroffen, daß ein Ampere in der Sekunde 1,118 mg Silber niederschlagen soll. Außerdem traf man aber auch noch für das Volt, welches mit den beiden anderen Einheiten durch das OHMsche Gesetz verbunden ist, eine Festsetzung unter Zugrundelegung des CLARKschen Normalelements. Nach den damals vorliegenden Messungen wurde die Spannung desselben bei 15° C zu 1,434 Volt festgesetzt. Diese letztere Definition hat sich in der Folge aber als verhängnisvoll erwiesen und gab den Anlaß zu großen Unzuträglichkeiten, da es sich bald zeigte, daß der für das CLARKsche Element angenommene Wert um etwa ein Promille zu hoch war.

Da nun aber eine Anzahl von Ländern (England, Amerika 1894, Frankreich 1896) die Bestimmungen von Chicago unverändert in das Gesetz aufgenommen hatten, so ergaben sich für diese Länder Schwierigkeiten bei den Messungen, da je nach den zugrunde gelegten Einheiten andere Zahlenwerte erhalten wurden. Eine auf das CLARK-Element bezogene Spannungsmessung ergab einen um etwa 1 Promille anderen Wert, als eine Messung, bei der die Festsetzungen für das Ohm und das Ampere benutzt wurden. Deutschland dagegen war dem Vorgehen dieser Länder nicht gefolgt, sondern legte in dem 1898 erlassenen Gesetz[1]) für elektrische Maßeinheiten nur zwei Einheiten, nämlich das Ohm und das Ampere gemäß den in Chicago gefaßten Beschlüssen fest, während das Volt mittelst des OHMschen Gesetzes aus diesen beiden Größen abgeleitet werden sollte. Diesem Vorgehen schlossen sich später auch Österreich (1900) und Belgien (1903) an.

Durch diese Diskrepanz in den Definitionen der verschiedenen Länder entstanden sowohl bei wissenschaftlichen Messungen als auch im wirtschaftlichen Verkehr der Länder Schwierigkeiten, welche eine Neuordnung dringend notwendig machten. Besonders befanden sich diejenigen Länder bei der Anwendung ihrer Gesetze in einer üblen Lage, welche alle drei Einheiten festgelegt hatten. Doch hat es noch eine erhebliche Zeit gedauert, bis diese Unzuträglichkeiten ganz beseitigt werden konnten.

3. Auf dem im Jahre 1904 in St. Louis abgehaltenen internationalen Elektrikerkongreß hat man davon Abstand genommen, weitere Festsetzungen zu treffen, weil die Lage noch nicht genügend geklärt war.

4. Zur Förderung der Sachlage hat zuerst die von der Reichsanstalt (unter F. KOHLRAUSCH) im Jahre 1905 nach Charlottenburg berufene vorbereitende internationale Konferenz, welche von fünf Ländern beschickt war (Amerika, Belgien, Deutschland, England, Frankreich und Österreich), beigetragen. Man einigte sich dahin, daß nur zwei Einheiten, nämlich das Ohm und das Am-

[1]) Gesetz vom 1. Juni 1898 betreffend die elektrischen Maßeinheiten; Reichsgesetzblatt für 1898, p. 905.

pere, unter Beibehaltung der in Chicago angenommenen Definitionen gesetzlich festgelegt werden sollten. Als Normalelement wurde anstatt des CLARKschen Zinkelementes das WESTONsche Kadmiumelement mit einem Überschuß von Kadmiumsulfat und einem Amalgam von 12—13 % angenommen. Für die Quecksilberrohre, das Silbervoltameter und das Normalelement wurden außerdem besondere Ausführungsbestimmungen (Spezifikationen) festgesetzt.

5. Die vorläufigen Beschlüsse von Charlottenburg fanden ihre Bestätigung auf einem großen internationalen Kongreß in London, der nach mehrmaligem Aufschub im Oktober 1908 unter dem Vorsitz von Lord RAYLEIGH unter Beteiligung von 22 Ländern abgehalten wurde. Die einzige Änderung bestand darin, daß an Stelle des bisher benutzten Silberäquivalents 1,118 die Zahl 1,11800 angenommen wurde, d. h. daß der Zahl noch zwei Nullen angehängt wurden, um dadurch auszudrücken, daß der Wert als auf ein Hunderttausendstel genau anzusehen sei. Ferner fanden auch bestimmte Spezifikationen der oben erwähnten Art definitive Annahme.

Durch die Londoner Beschlüsse ist somit für alle praktische Zwecke an Stelle der absoluten Maße bzw. der theoretischen Einheiten ein konkretes System von internationalen Einheiten getreten, das auf den empirischen Definitionen für das Ohm und das Ampere durch die Quecksilbereinheit und das Silbervoltameter beruht.

Da aber bei den Messungen für gewöhnlich diese beiden Grundeinheiten selbst nicht zur Verwendung kommen, sondern statt dessen Drahtwiderstände und Normalelemente, deren Werte auf die angegebenen Grundeinheiten zurückgeführt sind, so erwies es sich als notwendig, auch für das Normalelement einen Wert zu vereinbaren, damit nicht Verschiedenheiten in den Messungen auftreten konnten.

Als vorläufiger Wert wurde auf der Londoner Konferenz für die Spannung des WESTONschen Elements die Zahl 1,0184 bei 20° C vereinbart, da die damals vorliegenden Messungen zu einer definitiven Festsetzung noch nicht ausreichend erschienen. Dieser nur von England daraufhin (provisorisch) eingeführte Wert ist später noch abgeändert worden (siehe unten).

Auch mit der Frage, wie die Übereinstimmung der konkreten Einheiten in den verschiedenen Ländern erzielt und aufrecht erhalten werden könne, hat sich die Londoner Konferenz beschäftigt. Als bestes Mittel hierzu betrachtete sie in Übereinstimmung mit der Charlottenburger Konferenz die Errichtung eines internationalen elektrischen Laboratoriums, an dessen baldige Verwirklichung indessen wohl kaum zu denken ist.

Außerdem empfahl sie die Bildung einer „Permanenten Internationalen Kommission" nach dem Vorbild derjenigen für Maß und Gewicht in Breteuil. Aber auch diese muß erst ins Leben gerufen werden. Damit aber auch für die Zwischenzeit ein Organ vorhanden sei, welches die internationalen Ziele weiter verfolgt, wurde ein Komitee aus 15 Delegierten — das sogenannte RAYLEIGHsche Komitee — gebildet, dem elf Länder (Amerika, Belgien, Deutschland, England, Frankreich, Holland, Italien, Japan, Österreich, Rußland, Schweiz) angehören und das noch durch nicht stimmberechtigte Mitglieder ergänzt wurde.

Im Auftrage dieses Komitees sind nun weitere internationale Arbeiten ausgeführt worden, welche die Einheiten und ihre internationale Festhaltung betreffen.

6. Auf Anregung des Bureau of Standards in Washington (U. S. A.) fand daselbst im Frühjahr 1910 eine Zusammenkunft von Delegierten der Staatslaboratorien von Amerika, England, Deutschland und Frankreich statt, um im Auftrage des erwähnten Komitees den Wert des WESTONschen Normalelements durch gemeinsame Messungen mit dem Silbervoltameter zu bestimmen. Diese Messungen, an denen auch der Verfasser beteiligt war, ergaben den Wert

1.0183 intern. Volt bei 20° C. Durch einen Beschluß des Internationalen Komitees wurde diese Zahl zur allgemeinen Annahme in den verschiedenen Ländern empfohlen und daraufhin auch in Deutschland vom 1. Januar 1911 ab den elektrischen Messungen und Eichungen zugrunde gelegt.[1]) Gleichzeitig fand in Washington eine Vergleichung der Normalelemente und -Widerstände der vier Länder statt, die eine weitgehende Übereinstimmung dieser Gebrauchseinheiten ergab. Da nur Deutschland und England Quecksilbernormale für das Ohm besaßen, auf welche die Widerstandseinheit dieser Länder bezogen war, so wurde das Mittel dieser beiden Werte als vorläufige internationale Widerstandseinheit angenommen.

Um die Übereinstimmung der Widerstände und Normalelemente auch weiterhin aufrecht zu erhalten, werden von Zeit zu Zeit zwischen den verschiedenen Ländern Gebrauchsnormale ausgetauscht und verglichen. Es hat sich auf diese Weise gezeigt, daß die Einheiten, auf welche die elektrischen Messungen bezogen werden, auf etwa ein Hunderttausendstel international festgehalten werden können.

Diese Tatsache bedeutet einen sehr erheblichen Fortschritt gegen frühere Zustände. Ein solches Resultat konnte nur dadurch erreicht werden, daß jetzt in verschiedenen Ländern Staatsinstitute bestehen, denen die Pflege der elektrischen Einheiten obliegt. In Deutschland ist dies bekanntlich die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg, welche seit ca. 25 Jahren besteht. Die Gründung dieser Anstalt ist auf die Initiative von WERNER V. SIEMENS zurückzuführen; ihr erster Präsident war H. v. HELMHOLTZ. Die Reichsanstalt, welche jetzt unter der Leitung von E. WARBURG steht, ist zugleich das älteste Institut dieser Art; später (1902) wurde auch in England ein ähnliches Institut, das „National Physical Laboratory" in Teddington bei London gegründet, ebenso 1904 in Amerika das „Bureau of Standards" in Washington D. C. In Frankreich, welches ein eigentliches Staatsinstitut für diesen besonderen Zweck noch nicht besitzt, werden die betreffenden Arbeiten von dem „Laboratoire Central d'Électricité" ausgeführt. Auch andere Länder (Österreich, Japan, Rußland) sind damit beschäftigt, staatliche Institute derselben Art zu errichten, so daß dadurch eine immer weitergehende Gewähr für die dauernde Festhaltung der elektrischen Grundeinheiten und deren dauernde Übereinstimmung in den verschiedenen Ländern gegeben ist.[2])

C. Elektrische Normale.

1. Gesetzliche Bestimmungen. In den vorstehenden Ausführungen ist gezeigt worden, daß die gesetzlichen elektrischen Grundeinheiten, welche jetzt international angenommen worden sind, dargestellt werden durch das Ohm und das Ampere. Das erstere wird verwirklicht durch die Quecksilbereinheit, das letztere durch das Silbervoltameter. Im Gegensatz zu den Grundeinheiten für Maß und Gewicht sind die elektrischen Grundeinheiten reproduzierbar.

Für die praktischen wissenschaftlichen und technischen Messungen kommen jedoch andere Einheiten, welche man als Gebrauchseinheiten bezeichnen kann, in Betracht. Wie bereits erwähnt, sind dies die Drahtwiderstände und die Normalelemente; die letzteren besitzen ebenfalls die Eigenschaft, reproduzierbar zu sein.

---

[1]) Elektrot. Ztschr. **31.** 1303. 1910; Ann. d. Phys. **34.** 376. 1911; Ztschr. f. Instrk. **31.** 20. 1911; Ztschr. f. phys. Chemie **75.** 674. 1911.

[2]) Vgl. die Berichte über die verschiedenen Kongresse usw. in der Elektrot. Ztschr. **25.** 669. 1904; **27.** 237. 1906; **30.** 344. 1909, wo auch weitere Literatur angegeben ist.

Im folgenden sollen nun zunächst die international angenommenen Definitionen für diese verschiedenen Einheiten und ihre Herstellung etwas näher betrachtet werden.

Londoner Beschlüsse (1908, vgl. p. 285) für die elektrischen Grundeinheiten. Die an dieser Stelle interessierenden Festsetzungen sind die folgenden:

„Das internationale Ohm ist der Widerstand, den eine Quecksilbersäule von 106,300 cm Länge und 14,4521 g Masse bei durchweg gleichem Querschnitt gegenüber einem konstanten Strom bei der Temperatur des schmelzenden Eises besitzt."

„Das internationale Ampere ist derjenige konstante elektrische Strom, der beim Durchgang durch eine wässerige Lösung von Silbernitrat 0,00111800 g Silber in einer Sekunde niederschlägt."

„Das internationale Volt ist diejenige konstante elektrische Spannungsdifferenz, die in einem Leiter von einem internationalen Ohm Widerstand einen Strom von einem internationalen Ampere erzeugt."

„Das internationale Watt ist die Leistung, die ein konstanter elektrischer Strom von einem internationalen Ampere bei einer elektrischen Spannungsdifferenz von einem internationalen Volt verrichtet."

Zu diesen Bestimmungen ist noch folgendes zu bemerken: Der das Ohm betreffende Beschluß sagt mit anderen Worten, daß das internationale Ohm = 1,06300 Siemenseinheiten ist. Man könnte ebensogut die Länge der Quecksilbersäule zu 1 m und die Masse derselben zu 12,78982 g festsetzen (vgl. p. 291); doch hat man davon abgesehen, um nicht ohne greifbaren Vorteil mit der Tradition brechen zu müssen.

Der Beschluß, als zweite Grundeinheit das Ampere anzunehmen, ist nicht ohne große Debatten gefaßt worden. Es war vielmehr von anderer Seite vorgeschlagen worden, als zweite Einheit das Volt zu wählen und dasselbe durch das Normalelement zu verkörpern, da ja doch bei den praktischen Messungen auf dieses Maß zurückgegriffen wird. Der Vorschlag hat in der Tat mancherlei für sich; das Normalelement bildet ein bequemes, jederzeit gebrauchsfertiges Normal der elektromotorischen Kraft, das in Verbindung mit den Normalwiderständen allen elektrischen Messungen zugrunde gelegt wird. Daß man dennoch von der Wahl des Volt als zweiter elektrischer Grundeinheit an Stelle des Ampere abgesehen hat, geschah aus der Erwägung, daß der Chemismus des Normalelements komplizierter erscheint, als der des Silbervoltameters und daß noch eine gewisse Unsicherheit in der Herstellung übereinstimmender Normalelemente vorhanden war, die allerdings mittlerweile fast vollständig durch die neueren Untersuchungen auf diesem Gebiete gehoben worden ist (s. später „Normalelement").

Auch erscheint es ja durchaus nicht notwendig, daß die gesetzlichen Grundmaße gleichzeitig diejenigen Maße sind, welche bei den Messungen selbst in Anwendung kommen. Dies ist ja auch nicht für die Quecksilbernormale der Fall, da diese für die Messungen selbst zu unbequem sind und nur unter Anwendung besonderer Versuchsbedingungen richtige und genaue Werte liefern. Bei den praktischen Messungen benutzt man an Stelle dieser Einheiten die auf jene zurückgeführten Drahtnormale, mit denen man ohne Anwendung großer Vorsichtsmaßregeln jederzeit zuverlässige Resultate erhält.

Die Drahtnormale kann man ebenso wie die Normalelemente gewissermaßen als sekundäre Normale betrachten, welche bei den praktischen Messungen an die Stelle der gesetzlichen Normale treten und diese repräsentieren. Sie spielen so eine ähnliche Rolle, wie andere aus den gesetzlichen Grundeinheiten abgeleitete elektrische Normale; solche sind z. B. die Einheiten für Kapazität (Normalkondensatoren) und für die Selbstinduktion (Induktionsnormale).

Wünschenswert erscheint es, daß an den einmal getroffenen Festsetzungen nicht häufig geändert wird, weil andernfalls eine Unsicherheit in den Grundlagen der Messungen entsteht. So hat z. B. die Änderung des legalen Ohm in das internationale Ohm seinerzeit manche Verwirrung hervorgerufen.

Selbst wenn sich bei späteren Untersuchungen herausstellen sollte, daß die für das Silbervoltameter und die Quecksilbereinheit getroffene Festsetzung nicht genau der Definition der Einheiten des Ampere und des Ohm in absolutem Maße (vgl. p. 287) entspricht, so empfiehlt es sich dennoch, an den einmal gewählten Zahlen nicht zu ändern, sondern lieber in den wenigen Fällen, wo es sich als notwendig herausstellen sollte, eine entsprechende Korrektion an den Messungen anzubringen.

In gleicher Weise ist man bekanntlich bei den Einheiten für Länge und Masse verfahren, bei denen man auch nicht auf die ursprünglichen Definitionen zurückgeht. Weder die Definition der Längeneinheit durch den Erdquadranten, welche anfänglich zugrunde gelegt war, findet weiterhin eine Berücksichtigung, noch geht man für die Masse auf die Beziehung zwischen Kilogramm und Liter zurück, nach welcher eine Wassermenge von einem Liter bei 4° C die Masse von einem Kilogramm darstellen soll. Vielmehr hat man diese Definitionen ein für allemal so genau als möglich bei der Herstellung der Prototype des Meter und des Kilogramm, welche in Breteuil aufbewahrt werden, zu erfüllen gesucht. Diese Ausführung der Prototype ist natürlich mit einem gewissen Fehler behaftet, der aber in den meisten Fällen ohne Bedeutung ist, solange die Messungen auf die Einheiten der Länge und der Masse zurückgeführt sind. Nur bei der Umrechnung von Kilogramm in Liter und umgekehrt kann dieser Fehler eine Rolle spielen und es muß dann eine entsprechende Korrektion an den Messungen angebracht werden. An und für sich könnten die aufbewahrten Prototype ganz willkürliche Maße sein, doch bietet der Umstand, daß die theoretische Beziehung zwischen Kilogramm und Meter sehr nahe erfüllt ist, einen rechnerischen Vorteil, der nicht zu unterschätzen ist.

Die kleine Abweichung der beiden Grundmaße von ihrer theoretischen Beziehung macht es in vielen Fällen, wenn nicht eine sehr große Genauigkeit angestrebt wird, unnötig, eine Korrektion an den Messungen wegen dieser Beziehung anzubringen. Andererseits läßt sich die Abweichung der beiden Maße von ihrer theoretischen Beziehung nachträglich genau ermitteln, soweit es der jeweilige Stand der Hilfsmittel ermöglicht.

Würde man aber bei jeder Neubestimmung dieses Fehlers die Werte der Urmaße selbst dem Ergebnis gemäß abändern, so würde eine große Unsicherheit in alle Messungen gebracht werden, da jederzeit genau angegeben werden müßte, welche Werte zugrunde gelegt worden sind. Es ist deshalb zweifellos vorzuziehen, die kleinen Fehler mit in Kauf zu nehmen und gegebenenfalls eine entsprechende Korrektion anzubringen.

Auf die bei den Urmaßen für Länge und Masse in Betracht kommenden Verhältnisse ist hier etwas ausführlicher eingegangen worden wegen der Analogie, welche in dieser Beziehung zwischen jenen Maßen und den elektrischen Einheiten vorhanden ist. Ganz ähnliche Erwägungen gelten auch für die elektrischen Grundeinheiten, die gleichfalls an und für sich ganz beliebig sein könnten, deren nahe richtige Beziehung zu den absoluten Maßen aber besonders in rechnerischer Hinsicht große Vereinfachungen mit sich bringt. In der Regel können sie mit diesen identifiziert werden.

Die oben mitgeteilten Ausführungen über die mechanischen Urmaße spielen auch eine gewisse Rolle für die bei dem Ohm getroffenen Festsetzungen.

Bei der Definition dieser Einheit kann es nämlich auffallen, daß man nicht nach dem Vorgang von SIEMENS den Querschnitt der Quecksilbersäule zu 1 qmm festgesetzt hat, sondern an Stelle hiervon die das Rohr füllende Quecksilbermasse

(zu 14,4521 g) definiert hat. Dies rührt daher, daß die Querschnittsmessung eines solchen Rohres nur durch Auswägung mit Quecksilber genau möglich ist (vgl. später „Quecksilbernormale“). Wenn man nun aus dem Gewicht des Quecksilbers das Volumen desselben und damit den Querschnitt des Rohres ableiten wollte, so müßte man sich der Beziehung zwischen Kilogramm und Liter bedienen, die je nach dem Stand der Messungen eine verschiedene Größe haben kann. Um diese Unsicherheit zu umgehen, hat man mit Recht — allerdings nicht ohne manchen Widerspruch — die bei den Messungen selbst benutzten Einheiten auch der Definition zugrunde gelegt.

An den in London getroffenen Definitionen will man aus den angegebenen Gründen für lange Zeit nichts mehr ändern; nur die Beziehung der durch diese Definitionen festgelegten empirischen Grundeinheiten zu den theoretischen soll durch weitere Messungen (siehe absolute Messungen) so genau als möglich bestimmt werden, damit gegebenenfalls die Umrechnung auf absolutes Maß ausgeführt werden kann.

Den Londoner Beschlüssen entsprechen im wesentlichen die gesetzlichen Bestimmungen, welche in Deutschland bereits durch das „Gesetz betreffend die elektrischen Maßeinheiten“ vom 1. Juni 1898 getroffen worden sind, so daß dies Gesetz vorläufig wenigstens keiner Abänderung bedarf. Da die Bestimmungen dieses Gesetzes noch heute gültig sind, ist es von einiger Wichtigkeit, dieselben an dieser Stelle anzuführen.

Deutsches Gesetz über die elektrischen Einheiten vom 1. Juni 1898.[1])

1. „Die gesetzlichen Einheiten für elektrische Messungen sind das Ohm, das Ampere und das Volt.“

2. „Das Ohm ist die Einheit des elektrischen Widerstandes. Es wird dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, einem Quadratmillimeter gleich zu achtenden Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14,4521 g beträgt.“

3. „Das Ampere ist die Einheit der elektrischen Stromstärke. Es wird dargestellt durch den unveränderlichen elektrischen Strom, welcher bei dem Durchgange durch eine wässerige Lösung von Silbernitrat in einer Sekunde 0,001118 g Silber niederschlägt.“

4. „Das Volt ist die Einheit der elektromotorischen Kraft. Es wird dargestellt durch die elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand ein Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von einem Ampere erzeugt.“

Hieran schließen sich noch folgende Bestimmungen:

a) „Die Elektrizitätsmenge, welche bei einem Ampere in einer Sekunde durch den Querschnitt der Leitung fließt, heißt eine Amperesekunde (Coulomb), die in einer Stunde hindurchfließende Elektrizitätsmenge heißt eine Amperestunde.“

b) „Die Leistung von einem Ampere in einem Leiter von einem Volt Endspannung heißt ein Watt.“

c) „Die Arbeit von einem Watt während einer Sekunde heißt eine Wattsekunde.“

d) „Die Kapazität eines Kondensators, welcher durch eine Amperesekunde auf ein Volt geladen wird, heißt ein Farad.“

e) „Der Induktionskoeffizient eines Leiters, in welchem ein Volt induziert wird durch die gleichmäßige Änderung der Stromstärke um einen Ampere in der Sekunde, heißt ein Henry.“

[1]) Siehe Anmerkung 1, p. 284.

Die Festsetzungen über Multipla und Submultipla der Einheiten entsprechen den früher angeführten Namen (p. 282).

Mit der Herstellung und Überwachung der elektrischen Einheiten und der Prüfung eingesandter Normale ist die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg durch das Gesetz betraut. Sie hat vor allem Quecksilbernormale des Ohm herzustellen und für deren Kontrolle und sichere Aufbewahrung zu sorgen und hat Normale aus festen Metallen an die Quecksilbernormale anzuschließen und deren Wert durch öftere Vergleichung sicherzustellen. Sie hat ferner für die Ausgabe amtlich beglaubigter Widerstände und galvanischer Normalelemente Sorge zu tragen.

Damit ist also für die elektrischen Einheiten eine Zentralstelle in Deutschland geschaffen, in analoger Weise, wie durch die Kaiserliche Normaleichungskommission in Charlottenburg für die Maß- und Gewichtseinheit.

Während die gesetzlichen Grundeinheiten das Ohm und Ampere bilden (dargestellt durch Quecksilbernormale und Silbervoltameter), sind als sekundäre praktische Einheiten, wie erwähnt, Normalwiderstände und Normalelemente (also Widerstand und Spannung) festgesetzt.

Durch die in der Reichsanstalt beglaubigten Normalwiderstände und -elemente wird der einzelne der Mühe überhoben, sich selbst um die Herstellung der Einheiten zu kümmern und es wird gleichzeitig die Einheitlichkeit der elektrischen Messungen dadurch gewährleistet. Diese früher nur auf Deutschland beschränkte Einheitlichkeit wird jetzt, wie schon erwähnt, durch das Zusammenwirken der in den verschiedenen Ländern bestehenden nationalen Institute, auch international aufrecht erhalten (p. 286).

Die Einheiten, welche sich auf Normalwiderstände und -elemente beziehen, können jetzt, wie es scheint, auf etwa ein Hunderttausendstel genau international festgehalten werden. Die Beziehung dieser Einheiten zum absoluten Maßsystem ist zurzeit jedoch nur auf einige Zehntausendstel bekannt. Diese Beziehung ist indessen auch von viel geringerer Wichtigkeit, als die Übereinstimmung der praktischen Einheiten.

Die empirischen elektrischen Maße und Normale sollen im folgenden etwas näher erläutert werden.

2. Normalwiderstand. — Quecksilbernormale. Über die geschichtliche Entwickelung dieser Einheit ist bereits an früherer Stelle einiges ausgeführt worden.

Das Ziel, eine jederzeit reproduzierbare Widerstandseinheit zu schaffen, war erst durch den sinnreichen Vorschlag Werner von Siemens', das Quecksilber als Material für den Widertand zu wählen, erreicht worden.[1])

Vorher war lange Zeit hindurch eine nicht reproduzierbare Einheit, die sogenannte „British Association Unit" (B.A.U.) des Board of Trade in London in Gebrauch, die aber im Laufe der Zeit starken Änderungen unterworfen war. Sie sollte dem absoluten Ohm genau entsprechen, hatte aber nach späteren Bestimmungen eine nicht unerhebliche Abweichung von diesem Wert. Annähernd ist zu setzen:

$$1 \text{ B.A.U.} = 0{,}988 \text{ Ohm.}^{2)}$$

Jetzt ist diese Einheit auch in England selbst nicht mehr in Gebrauch; in früheren Veröffentlichungen ist sie aber noch vielfach anzutreffen.

Von späteren empirischen Einheiten ist, wie bereits erwähnt zu unterscheiden: die Siemenseinheit (S.-E.), das legale Ohm (Pariser Festsetzung)

---

[1]) Vgl. Anmerkung 4, p. 283; ein ähnlicher Vorschlag war bereits von Pouillet gemacht worden.

[2]) Siehe unter D „Absolute Messungen".

und das internationale Ohm (Festsetzung von Chicago). Man hat die Beziehungen:

1 legales Ohm = 1,06 S.-E.
1 internationales Ohm = 1,063 S.-E.

oder auch:

1 internationales Ohm = 1,0028 legale Ohm.

Diese Angaben können zur Umrechnung der zu verschiedenen Zeiten gebräuchlichen Einheiten benutzt werden.

Quecksilbernormale. Die Herstellung der Quecksilbernormale ist gesetzlich der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bzw. den in den anderen Ländern bestehenden staatlichen Instituten ähnlicher Art übertragen; da diese Einheit eine der Grundlagen aller elektrischen Messungen bildet, möge hier kurz auf die wesentlichen, dabei in Betracht kommenden Messungen eingegangen werden.[1])

Ausmessung der Normalrohre. Bei der Definition für die Quecksilbereinheit ist ein vollkommen zylindrischer Querschnitt des Rohrlumens vorausgesetzt, in welchem sich das Quecksilber befindet; in Wirklichkeit existieren aber keine solche Rohre und man muß daher durch Kalibrieren die Änderungen des Querschnittes untersuchen und in Rechnung setzen. Man kann dann einen Faktor, den sogenannten „Kaliberfaktor" K berechnen, der nahe gleich eins ist und mit dem der aus Länge und Masse der Quecksilbersäule berechnete Widerstand multipliziert werden muß, um ihn auf denjenigen eines vollkommen zylindrischen Rohres zurückzuführen. Nach der früher gegebenen Definition berechnet sich dann der Widerstand R eines Rohres von der Länge L Meter, dessen Quecksilberfüllung bei 0° G Gramm beträgt, nach der Formel:

$$R = K\frac{14{,}4521}{(1{,}063)^2}\cdot\frac{L^2}{G} = 12{,}78982\cdot K\frac{L^2}{G}\ \text{Ohm} \quad . \tag{2}$$

Im Zähler tritt das Quadrat der Länge deshalb auf, weil im Nenner statt des Querschnittes die dem Volumen proportionale Masse steht (p. 289) und der Widerstand proportional der Länge und umgekehrt proportional dem Querschnitt ist. Der Zahlenkoeffizient des zweiten Ausdrucks stellt diejenige Quecksilbermasse dar, welche ein Rohr von 1 m Länge und 1 Ohm Widerstand bei 0° füllen würde und ist rechnerisch identisch mit der im Gesetz gegebenen Definition. Diese Zahl ist bis auf ein Millionstel ihres Wertes angegeben, also genauer als die Zahlen des Gesetzes, weil die Abweichungen zwischen den Werten der verschiedenen Rohre erst in dieser Stellung auftreten und die Berechnung der Werte bis zu dieser Genauigkeit durchgeführt werden muß. Es sei noch bemerkt, daß früher in Deutschland für die Masse des Quecksilbers die Zahl 14,452 angenommen war[2]), an deren Stelle später die genauere Zahl getreten ist. Die Genauigkeit ist naturgemäß für ein solches empirisches, wenn auch reproduzierbares Maß, wie es die Quecksilbereinheit darstellt, erheblich größer, als diejenige, mit welcher der Wert derselben in absolutem Maß bekannt ist.

Die sogenannte „geometrische Auswertung" der Normalrohre, d. h. die Ermittelung ihres Widerstandes aus den geometrischen Dimensionen, setzt sich also nach obiger Formel zusammen aus der Bestimmung des Kaliberfaktors K (der Kalibrierung), der Messung der Länge des Rohres L bei 0° und des Gewichtes G der Quecksilberfüllung bei derselben Temperatur.

[1]) Hierbei soll nur die in der Reichsanstalt befolgte Methode berücksichtigt werden, siehe Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **2**. 379. 1895 und **3**. 95. 1900. Betreffs der Ausführungen in Teddington (England) vgl. noch F. E. Smith, Phil. Trans. London **104**. 57. 1905 und Nat. Phys. Lab., Coll. Res. **5**. 149. 1909.

[2]) Wissensch. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanst. **2**. 412. 1895.



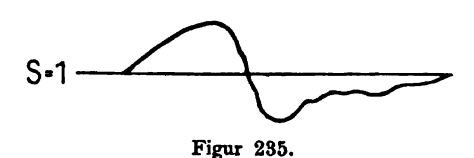
Für die elektrische Messung des Widerstandes der Rohre kommt dann noch der sogenannte „Ausbreitungswiderstand“ an den Enden der Rohre in Betracht, der sich in der weiter unten angegebenen Weise aus den Radien des Lumens am Ende der Rohre berechnet.

Die Kalibrierung des Rohres. Für die Kalibrierung werden sehr verschiedene Methoden vorgeschlagen.[1]) Am einfachsten und vollkommen zuverlässig führen nach Ansicht des Verfassers die auch bei Thermometern gebräuchlichen, gut ausgebildeten Methoden[2]) zum Ziele, welche auch bei den Normalrohren der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Anwendung gekommen sind. Auf diese Methoden, welche in den Veröffentlichungen der Reichsanstalt (l. c.), auch in ihrer Anwendung auf die Normalrohre, dargelegt sind, soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß es sowohl für die Kalibrierung der Rohre, wie für das später erfolgende Abschneiden derselben empfehlenswert ist, auf dem Rohre selbst eine Teilung anzubringen, die gleichfalls auf ihre Gleichmäßigkeit untersucht wird. Die Kalibrierung geschieht mit Quecksilberfäden von verschiedener Länge; meist genügt es, mit zwei Fäden zu kalibrieren. Der kürzere Faden betrage z. B. etwa 2 cm, der längere 10 cm. Die Ergebnisse der beiden Kalibrierungen werden in der von den Thermometern her bekannten Methode vereinigt. Zu beachten ist noch, daß bei stärker veränderlichem Rohrquerschnitt auch die Kuppenhöhe der Quecksilberfäden bei der Kalibrierung berücksichtigt werden muß, wofür an der von Basis zu Basis reichenden Fadenlänge eine Korrektion:

$$x = h\left(1 + 1/3\,\frac{h^2}{\varrho^2}\right) \tag{3}$$

anzubringen ist, wenn h die Kuppenhöhe und ϱ den Rohrdurchmesser an der betreffenden Stelle bedeutet.

Durch die Kalibrierung erhält man zunächst eine Kaliberkurve für die verschiedenen Punkte der Teilung, aus der eine Kurve für die Querschnitte des Rohres abzuleiten ist. Zu diesem Zweck muß man sich die Bedeutung der Kaliberkorrektion vergegenwärtigen; füllt ein Quecksilberfaden das Rohr vom Strich 0 bis zum Strich m, so ist die Kaliberkorrektion x_m diejenige Größe, welche man unter Berücksichtigung des Zeichens zu der Ablesung m hinzufügen muß, um diejenige Länge zu erhalten, welche der Faden in einem vollkommen zylindrischen Rohre von demselben mittleren Querschnitt haben würde. Bezeichnet man also die Kaliberkorrektion zweier Punkte m und n des Rohres mit x_m und x_n, ferner den mittleren (relativen) Querschnitt zwischen diesen Punkten, bezogen auf den Querschnitt des ganzen Rohres als Einheit mit s, so ist:



Figur 235.

$$s = \frac{(m + x_m) - (n + x_n)}{m - n} = 1 + \frac{x_m - x_n}{m - n}\ . \tag{4}$$

Geht man nun zu unendlich kleinen Strecken $m - n$ über, so ist also die Kurve für $s - 1$ die Differentialkurve der Kaliberkurve. Für die Querschnittskurve (s) muß der Definition gemäß gelten, daß ihre Gesamtfläche, oberhalb und unterhalb der durch $s = 1$ dargestellten Linie, Null sein muß (Figur 235).

---

[1]) Vgl. z. B. A. Leman, Abh. der Phys.-Techn. Reichsanst. **2**. 357. 1895.
[2]) Vgl. z. B. ibid. **1**. 1894 und Ztschr. f. Instrk. **15**. 2. 41. 81. 117. 1895.

Setzt man $s = 1 + \delta$, so ist also für das kalibrierte Rohrstück $\sum \delta = 0$, und ferner $\frac{1}{n}\sum s = 1$, wenn n die Anzahl der Intervalle (z. B. von 20 cm Länge) bedeutet, in welche bei der Kalibrierung das Rohr zerlegt worden ist.

Der Kaliberfaktor ist dann nach der Formel:

$$K = \frac{1}{n}\sum_1^n \frac{1}{n} \text{ oder angenähert } = 1 + \frac{1}{n}\sum_1^n \delta^2 \tag{5}$$

zu berechnen, da der Widerstand dem Querschnitt umgekehrt proportional ist.

Die Differenzen δ der Kaliberfaktoren gehen also nur quadratisch in das Resultat ein.

Da beim Abschneiden der Rohre im allgemeinen die Schnittstellen nicht genau mit den Endpunkten der Kalibrierung zusammenfallen, so ist in diesem Falle nach folgender Formel zu rechnen:

$$K = \frac{1}{(\alpha + n + \beta)^2}\left\{\frac{\alpha}{s_\alpha} + \sum_1^n \frac{1}{s} + \frac{\beta}{s_\beta}\right\}\left\{\alpha s_\alpha + \sum_1^n s + \beta s_\beta\right\}. \tag{6}$$

Hierin bedeuten s_α und s_β die relativen Querschnitte der kleinen Intervalle α und β, welche noch an den Enden des Stückes hinzukommen, auf welches die Hauptkalibrierung bezogen ist.

Für das Abschneiden der Rohre ist zu beachten, daß das Kaliber an den Schnittstellen möglichst zylindrisch sein soll, daß ferner die Schnittstellen nach Möglichkeit mit den Hauptpunkten der Kalibrierung zusammenfallen. Die Endflächen der Rohre müssen möglichst plan und senkrecht zur Rohrachse geschliffen werden. Um zu verhindern, daß beim Schleifen Stücke aus der Kapillare ausspringen, kittet man in die Enden kleine Glasstücke aus dem gleichen Material ein. Die Abstände der Schnittflächen von den nächsten Teilstrichen, die zur Berechnung des Kaliberfaktors nach der obigen Formel nötig sind, ermittelt man durch eine mikrometrische Messung. Es empfiehlt sich, die Rohre vor der Kalibrierung möglichst gerade zu strecken, ohne aber dabei das Kaliber zu verändern.

L ä n g e n m e s s u n g b e i 0°. Zum Zwecke der Längenmessung müssen die Rohre auf einer Schiene möglichst gerade gestreckt werden, da es hierbei auf die wirkliche Länge der Kapillare ankommt. Da dann die Endflächen meist nicht mehr genau parallel zueinander sind, muß die Länge an mehreren symmetrisch zur Kapillare gelegenen Punkten gemessen und das Mittel dieser verschiedenen Werte genommen werden. Die Rohre kommen dabei in ein Wasserbad, das durch zirkulierendes Eiswasser in der Nähe von 0° gehalten wird, wobei die Enden des Rohres zum Zweck der Messungen nur etwa 1 mm aus dem Bade herausragen. Die Messung wird nach LEMAN[1]) mit Hilfe von Kontaktkugeln, die einen Durchmesser von etwa 1 mm besitzen, ausgeführt. Die eine dieser Kugeln ist fest und dient als Widerlager für das Rohr, welches durch ein Gewicht mit sanftem Druck an die Kugel angedrückt wird. Die andere Kugel ist mit einer Libelle versehen und wird so weit an das Rohrende herangeschoben, daß die Libelle einspielt. Wenn die Kugeln direkt zusammengeschoben werden, ohne daß sich das Rohr dazwischen befindet, so ergibt sich aus dem Abstand der auf ihren Supporten angebrachten Striche die Länge, welche von der abgelesenen Länge bei eingeschobenem Glasrohr abzuziehen ist, um die gesuchte Rohrlänge zu erhalten. Der Abstand der Striche auf den Kugelsupporten wird an einem Normalmeter gemessen, das sich mit den Rohren auf demselben

[1]) l. c. Anm. 1, p. 291.

Komparator befindet. Da die Temperatur des Rohres nicht genau 0° ist, so muß die gemessene Länge noch auf diese Normaltemperatur reduziert werden. Für Jenaer Glas 16^{III} beträgt der Temperaturkoeffizient in der Nähe von 0° etwa 8 μ pro Meter und Grad; es ist also nur eine kleine Korrektion anzubringen.

Auswägung bei 0°. Zur Bestimmung der die Rohre bei 0° füllenden Quecksilbermasse werden dieselben im Vakuum mit Quecksilber gefüllt und dieses wird auch bei 0° abgegrenzt. Die Auswägung muß mehrere Male ausgeführt werden; vor jeder Neufüllung muß das Rohr sorgfältig gereinigt und getrocknet werden. Um alles Fett zu beseitigen, läßt man zweckmäßig zunächst Benzin durch das Rohr laufen und völlig abtropfen, darauf absoluten Alkohol und endlich destilliertes Wasser. Sollten sich noch Quecksilbertröpfchen in dem Rohr befinden, so lassen sich diese leicht durch verdünnte Salpetersäure herausspülen. Die letzten Spuren von Fett beseitigt man durch eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali; zuletzt muß man aber gut mit destilliertem Wasser ausspülen und dann das Wasser möglichst abtropfen lassen, ehe man das Rohr trocknet. Das letztere geschieht mittelst Durchleiten von getrockneter Luft, die durch eine Wattevorlage von Staub befreit ist, bis jede Spur einer Wasserhaut verschwunden ist. Man muß bedenken, daß eine Veränderung des Rohrdurchmessers um 1 μ den Widerstand der Quecksilbersäule bereits um 1 Promille beeinflußt. Deshalb muß man auch davon absehen, das Rohrinnere mit Kalilauge zu reinigen, weil sich dadurch eventuell etwas vom Glase lösen könnte.

Die Abschließung der Quecksilbermasse im Rohr geschieht mittelst planer Glasplatten. Da diese Operation ebenfalls bei 0° vorgenommen werden muß, so ist eine Einrichtung nötig, um das senkrecht gestellte Rohr am unteren Ende, während es mit der Pumpe in Verbindung ist, abschließen und dann in ein Gefäß bringen zu können, in welchem das Quecksilber die Temperatur von 0° annimmt. Dann erst kann das obere Ende der Quecksilbersäule mittelst einer zweiten Glasplatte abgestrichen werden. Auf die hierzu notwendige Montierung des Rohres soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; es sei auf die zitierte Veröffentlichung[1]) verwiesen. Beim Abstreichen des Quecksilbers muß darauf geachtet werden, daß dasselbe nicht mit Druck in das Rohr eingepreßt wird, da hierdurch leicht Fehler entstehen können, die nicht zu vernachlässigen sind. Die zum Abstreichen des Quecksilbers benutzte Platte wird deshalb mit einer feinen, bis zur Mitte derselben reichenden Rinne versehen, welche es dem überschüssigen Quecksilber ermöglicht, aus dem Rohr auszutreten.[2])

Unter den gebräuchlichen Vorsichtsmaßregeln wird sodann das Quecksilber in einem Wägegläschen gesammelt und in einem Trockengefäß auf Zimmertemperatur gebracht. Die Wägung muß auf etwa ein Hundertstel Milligramm genau ausgeführt werden, also mit allen Vorsichtsmaßregeln: GAUSSscher Doppelwägung, Reduktion des Gewichts auf den luftleeren Raum usw.

Die einzelnen Füllungen eines Rohres stimmen meist auf einige Hunderttausendstel überein; das Mittel aus einer größeren Anzahl solcher Füllungen wird dann als Wert der Quecksilberfüllung des Rohres angesehen.

Ausbreitungswiderstand. Zu dem nach der Formel (2), p. 291 berechneten Widerstandswert des Rohres ist nun für die elektrische Messung noch der sogenannte Ausbreitungswiderstand zu addieren, der durch die Ausbreitung der Stromlinien an den Austrittsstellen aus dem Rohre entsteht, wenn der Strom aus dem zylindrischen Quecksilberfaden in die an den Enden des Rohres angefügten „Endgefäße“ (Figur 236) übertritt.

---

[1]) Siehe Anm. 1, p. 291.

[2]) Eine andere Methode der Auswägung ist von F. E. SMITH angewandt worden, vgl. die Mitteilung Anm. 1, p. 291.

Bezeichnet man die aus der Kalibrierung sich ergebenden Endradien des Rohres mit r_1 und r_2 (in mm), so berechnet sich der Ausbreitungswiderstand A nach der Formel:

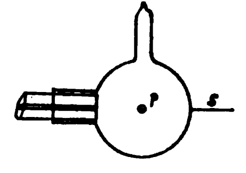
$$A = \frac{a \times 10^{-3}}{\pi} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \text{ S.-E. (Siemens-Einheiten)} \quad . \tag{7}$$

Der „Ausbreitungsfaktor“ a ist dabei gleich 0,80 zu setzen. Dieser Wert ist auf Grund verschiedener Messungen in London (p. 285) 1908 international angenommen worden. Wird der mittlere Querschnitt des Rohres gleich Q gesetzt, so kann man die Formel auch angenähert in der Form:

$$A = \frac{a \times 10^{-3}}{Q} \left(r_1 + r_2 \right) \text{ S.-E.} \tag{8}$$

schreiben. Der Ausbreitungswiderstand beträgt durchschnittlich bei den Rohren, wie sie gewöhnlich verwendet werden, 1 Promille des Widerstandswertes.

Elektrische Messung bei 0°. Auch die elektrische Messung muß bei 0° ausgeführt werden, da anderenfalls durch die Reduktion der Messung auf 0° eine zu große Unsicherheit entsteht. Auch ist es notwendig, daß die Temperatur sehr konstant ist; wenn die Temperatur einen gewissen Gang besitzt, ist die für die Messung des Rohres gültige Temperatur nicht genau genug bekannt, da sie hinter derjenigen des Bades, in dem sich das Rohr befindet, nachhinkt. Die Änderung des Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur beträgt in der Nähe von 0° für 1° Temperaturerhöhung + 0,000875.[1])



Figur 236.

Zum Zwecke der elektrischen Messung müssen die Rohre noch mit Endgefäßen versehen werden, um den Strom zuleiten zu können (siehe Figur 236). Für diese Gefäße ist durch die Festsetzungen in London eine bestimmte Form und Größe vereinbart, die im wesentlichen mit den in Deutschland bis dahin benutzten Werten übereinstimmt. Die Gefäße sollen kugelförmige Gestalt und einen Durchmesser von 4 cm besitzen. Da die Füllung der Rohre im Vakuum vorgenommen werden muß, so ist es erforderlich, die Gefäße luftdicht an dem Rohr zu befestigen. Andererseits müssen sie aber zum Zweck der Reinigung der Rohre abnehmbar sein. Wenn die Rohre vor dem Füllen mit Quecksilber nicht evakuiert werden, so haftet an den Wänden derselben eine Luft- bzw. auch Feuchtigkeitsschicht an, deren Dicke nicht stets den gleichen Betrag besitzt, so daß die den verschiedenen Füllungen entsprechenden Widerstände erhebliche Unterschiede zeigen. Wenn dagegen die Füllung im Vakuum geschieht und die Rohre jedesmal sorgfältig gereinigt und getrocknet werden (vgl. p. 294), so ist eine Übereinstimmung der verschiedenen Füllungen bis auf einige Hundertausendstel zu erreichen.

Das zur Füllung verwendete Quecksilber muß sehr sorgfältig gereinigt sein. Reinigung mit Säure, Destillieren im Vakuum und elektrolytische Reinigung sind zu diesem Zweck — unter Umständen alle vereinigt — zu verwenden.[2])

Wegen des Füllens der Rohre und sonstiger Einzelheiten sei auf die bereits zitierten Abhandlungen verwiesen.

Die Endgefäße sind mit Zuleitungen für Strom (s) und Spannung (p), sowie eventuell für Anlegen eines Nebenschlusses versehen, wie aus Figur 236 ersichtlich ist.

---

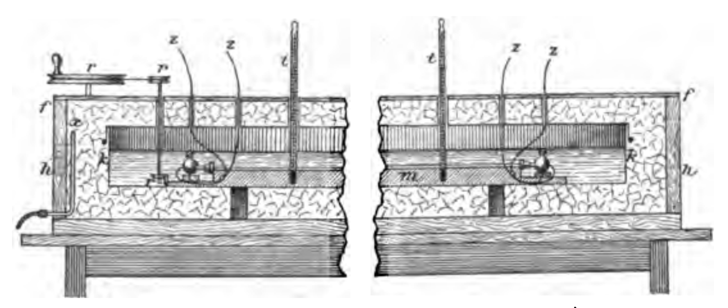
[1]) Vgl. Guillaume, Comptes rend **115**. 414. 1892; sowie D. Kreichgauer und W. Jaeger, Wied. Ann. **47**. 513. 1892.

[2]) W. Jaeger, Wied. Ann. **48**. 209. 1893. — S. A. Hulett, Phys. Rev. **33**. 307. 1911.

Um die Rohre bei der Messung auf 0^0 zu bringen, werden sie horizontal in einen länglichen, mit Petroleum gefüllten Kupferkasten gelegt, der seinerseits in einem mit Eis gefüllten Kasten steht (vgl. Figur 237). Das Petroleum wird durch einen Rührer (r) in Bewegung gehalten, so daß es sehr nahe die Temperatur von 0^0 annimmt. Für die etwa noch vorhandene kleine Differenz, welche mit dem Thermometer t bestimmt wird, muß eine entsprechende Korrektion an dem gemessenen Widerstand mittelst des bereits angegebenen Temperaturkoeffizienten angebracht werden. Die Zuleitungsdrähte z zu dem Normalrohr müssen gut isoliert aus dem Kasten herausgeführt werden.

Die elektrische Messung geschieht nach einer der früher angegebenen Methoden für Präzisionsmessungen von Widerständen, nämlich mit der Thomsonbrücke oder nach der Differentialmethode. Die letztere ist für den vorliegenden Zweck bequemer (vgl. p. 258).

Widerstandseinheit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Die Reichsanstalt besitzt zurzeit fünf Quecksilbernormalrohre, die in der angegebenen Weise ausgewertet worden sind und welche seit dem 1. Januar 1898 die Widerstandseinheit des Deutschen Reiches darstellen.[1] Auch England hat seit einiger Zeit solche Normalrohre, deren Werte nahe mit demjenigen der



Figur 237.

deutschen Einheit übereinstimmen. Da die anderen Länder noch nicht im Besitz einer Quecksilbereinheit sind, so hat man bei der Zusammenkunft in Washington (p. 285) das Mittel aus der deutschen und englischen Einheit vorläufig als internationale Widerstandseinheit zugrunde gelegt.

An diese Quecksilberrohre sind eine Anzahl Manganinwiderstände als sekundäre Einheit angeschlossen, worauf später noch kurz einzugehen ist.

Quecksilberkopien. Auf die Herstellung von Quecksilberkopien ist besonders früher ein großer Wert gelegt worden, weil man der Ansicht war, daß sie die eigentlichen Normalrohre bei bequemerer Form am besten ersetzen könnten und da man früher mit Drahtnormalen schlechte Erfahrungen gemacht hatte. Dies ist allerdings jetzt anders geworden und man wird sich wohl stets mit Vorteil der Drahtwiderstände als Kopien bedienen.

Quecksilberkopien sind schon von SIEMENS, später von MASCART, SALVIONI, BENOIT und anderen hergestellt worden und sind auch z. T. in den Preisverzeichnissen von Fabriken elektrischer Meßapparate zu finden. Sie haben sich indessen nicht eingebürgert, hauptsächlich wohl aus dem Grunde, weil sie fast ebenso unbequem im Gebrauch sind und dieselbe Sorgfalt beim Füllen und Messen erheischen, wie die Normalrohre selbst. Sie müssen ebenso wie diese bei 0^0 gemessen werden, weil man anderenfalls die früher erwähnten Fehler macht.

[1]) Vorher war eine um 12 Hunderttausendstel größere Einheit benutzt worden, deren Wert auf vorläufigen Normalrohren basierte.

Auch in der Reichsanstalt sind mit ähnlichen Kopien, welche aber dauernd gefüllt blieben und zugeschmolzen waren, keine befriedigenden Resultate erzielt worden. Die Rohre dieser Kopien waren U-förmig gebogen.[1] Neuerdings werden in der Reichsanstalt Kopien derselben Form benutzt, bei denen das Quecksilber in Rohren aus geschmolzenem Quarz enthalten ist. Es scheint, daß hiermit konstantere Werte zu erzielen sind. Andererseits werden gerade Rohre, die genau wie die Normalrohre selbst montiert sind, mit dauernder Füllung aufgehoben und als Vergleichsnormale benutzt. Man vermeidet auf diese Weise den Fehler, der notwendig mit der Neufüllung eines Rohres verbunden ist und bekommt ein besseres Urteil über die eigentliche Konstanz der Rohre sowie der Drahtkopien, die daran angeschlossen sind.

Wie erwähnt, sind mit den Quecksilberrohren eine Anzahl Manganinwiderstände (vgl. Abschnitt II, p. 195) verglichen, welche die eigentliche Gebrauchseinheit der Reichsanstalt bilden und an die auch die zur Prüfung benutzten Drahtnormale alljährlich angeschlossen werden. Auf die letzteren werden auch durch öftere Vergleichung die Gebrauchsnormale der verschiedenen elektrischen Prüfämter, welche der Reichsanstalt unterstellt sind, zurückgeführt, so daß die Einheitlichkeit der Widerstandsbasis im ganzen Reiche garantiert ist.

In ähnlicher Weise wird auch der Widerstandswert international durch öftere Vergleichung von Widerständen der verschiedenen Staatsinstitute festgehalten. Die Sicherheit des Wertes beträgt dabei etwa ein Hunderttausendstel.

Die Manganinwiderstände, welche die oben erwähnte Gebrauchseinheit der Reichsanstalt bilden, haben eine große Konstanz des Wertes gezeigt. Die Änderung derselben in etwa 20 Jahren beträgt nur wenige Hunderttausendstel.[2]

Diese Widerstände bilden daher eine sehr bequeme und zuverlässige sekundäre Einheit, und sind aus diesem Grunde auch als Kopien vortrefflich geeignet, so daß die Anwendung von Quecksilberkopien überflüssig erscheint. Da die Manganinwiderstände ihren Wert nur sehr wenig mit der Temperatur ändern, so kann man sie ohne große Vorsichtsmaßregeln als zuverlässige Maße der Widerstandseinheit verwenden.

3. Empirisches Stromnormal. — Silbervoltameter. Das Silbervoltameter bildet ebenso wie die Quecksilbernormale eine der gesetzlichen Einheiten. Man wird aber selten Gelegenheit haben, auf diese Einheit selbst zurückzugehen; vielmehr wird man es den staatlichen Instituten, also in Deutschland der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt überlassen, mittelst dieser gesetzlichen Einheiten Normalelemente zu eichen, welche dann als Grundlage für die eigentlichen Messungen benutzt werden.

Die für das Silbervoltameter jetzt international angenommene Festsetzung, nämlich daß eine Amperesekunde (Coulomb) 1,11800 mg Silber abscheiden soll, ist, wie bereits erwähnt, aus den übereinstimmenden Messungen von Lord Rayleigh und F. Kohlrausch abgeleitet.

Außerdem sind im deutschen Gesetz durch den Bundesrat noch folgende Ausführungsbestimmungen für das Silbervoltameter getroffen werden[3]:

„Bedingungen, unter denen bei der Darstellung des Ampere die Abscheidung des Silbers stattzufinden hat:

Die Flüssigkeit soll eine Lösung von 20—40 Gewichtsteilen reinen Silbernitrats in 100 Teilen chlorfreien destillierten Wassers sein; sie darf nur so lange benutzt werden, bis im ganzen 3 g Silber auf 100 cmm der Lösung elektrolytisch ausgeschieden sind.

---

[1] W. Jaeger, Ztschr. f. Instrk. **16**. 145. 1896. Vgl. auch Anm. 1, p. 291.

[2] W. Jaeger und St. Lindeck, Ztschr. f. Instrk. **18**. 97. 1898; **26**. 15. 1906; Wied. Ann. **65**. 572. 1898.

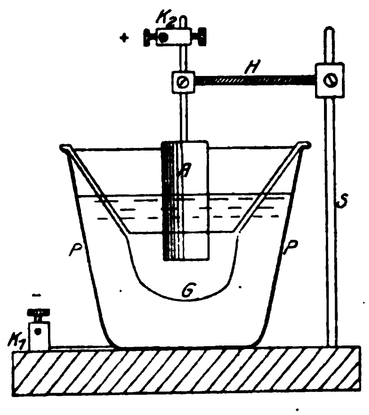
[3] l. c. Anm. 1, p. 284.

Die Anode soll, soweit sie in die Flüssigkeit eintaucht, aus reinem Silber bestehen. Die Kathode soll aus Platin bestehen. Übersteigt die auf ihr abgeschiedene Menge Silber 0,1 g auf das Quadratzentimeter, so ist das Silber zu entfernen.

Die Stromdichte soll an der Anode ein Fünftel, an der Kathode ein Fünfzigstel Ampere auf das Quadratzentimeter nicht überschreiten.

Vor der Wägung ist die Kathode zunächst mit chlorfreiem, destilliertem Wasser zu spülen, bis das Waschwasser bei dem Zusatz eines Tropfens Salzsäure keine Trübung zeigt, alsdann 10 Minuten lang mit destilliertem Wasser von 70—90° auszulaugen und schließlich mit destilliertem Wasser zu spülen. Das letzte Waschwasser darf kalt durch Salzsäure nicht getrübt werden. Die Kathode wird warm getrocknet, bis zur Wägung im Trockengefäß aufbewahrt und nicht früher als 10 Minuten nach der Abkühlung gewogen."

Wie in der Begründung zu den vorstehenden Bestimmungen erwähnt ist, sind diese vielleicht schärfer gefaßt, als es an sich notwendig wäre; dies ist deshalb geschehen, weil die Faktoren, welche die Silberabscheidung beeinflussen, noch nicht alle hinreichend aufgeklärt sind.



Figur 238.

Auch in London (1908) sind Bestimmungen für das Silbervoltameter festgesetzt worden, welche sich aber nur unwesentlich von den hier angeführten unterscheiden.[1])

In der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt wird für das Silbervoltameter die von Kohlrausch angegebene Form benutzt (Figur 238). Der als Kathode dienende Platintiegel (*PP*) hat eine zylindrische Form bei nicht zu kleinem Inhalt; die Anode (*A*) besteht aus einem zylindrischen Stab, der an einem die Stromzuleitung bildenden Silberdraht befestigt ist und von einem Tragarm (*H*, *S*) gehalten wird. Unterhalb der Anode befindet sich ein Glasschälchen (*G*), welches dazu dient, den bei der Elektrolyse sich bildenden Schlamm (Anodenschlamm) aufzufangen, da dieser nicht mit gewogen werden darf.

Beim Auswaschen des niedergeschlagenen Silbers muß man sehr vorsichtig verfahren, da sich häufig kleine Silberkristalle ablösen, die dann mit dem Waschwasser fortgespült werden können. Man muß diese Kristalle sorgfältig sammeln und dem Tiegel nach dem Trocknen desselben wieder zufügen. Am besten sammelt man die Silberflitter in der Weise, daß man das gesamte Waschwasser durch einen kleinen Gooch-Trichter, auf den ein Stück gehärtetes Filtrierpapier aufgelegt ist, mittelst einer Saugpumpe hindurchsaugt und die Flitter mit dem Trichter trocknet.

Es sind auch noch andere Formen des Silbervoltameters angegeben worden, die sich hauptsächlich durch die Art unterscheiden, in welcher der sogenannte Anodenschlamm aufgefangen wird.

Bei der Rayleighschen Form des Silbervoltameters besteht der Platintiegel aus einer flachen Schale und die Anode aus einer Scheibe von Silber, die von Filtrierpapier umgeben ist. Es hat sich aber später gezeigt, daß Filtrierpapier die Menge des Niederschlages erheblich (bis zu mehreren Zehntausendstel) vergrößert; daher scheint es geboten, von der Verwendung desselben abzusehen.

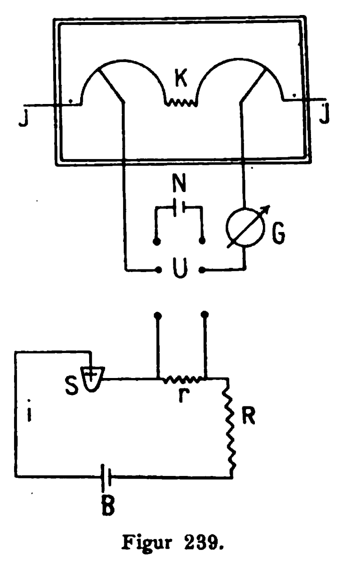
---

[1]) Vgl. hierüber W. Jaeger u. St. Lindeck, Elektrot. Ztschr. 30. 344. 1909. — W. Jaeger, Deutsche Mechaniker-Zeitung 1909, p. 13.

Bei der RICHARDSschen Form[1]) wird die Anode von einer Tonzelle umgeben, welche gleichfalls den Anodenschlamm von der Kathode fernhält. Die Tonzelle soll gleichzeitig noch eine andere Aufgabe haben. Nach der Ansicht von RICHARDS soll sich nämlich an der Anode eine besondere Substanz, die sogenannte „Anodenflüssigkeit", bilden, welche den Silberniederschlag vergrößert. Diese Ansicht ist zwar in der Folge von einigen anderen Forschern bestätigt gefunden worden, doch scheinen spätere Untersuchungen darauf hinzuweisen, daß die Annahme von RICHARDS auf einem Irrtum beruht. Ob die Benutzung von Tonzellen andere Unzuträglichkeiten mit sich bringt, wie es nach einigen Angaben den Anschein hat, ist noch nicht völlig klargestellt. Besser scheint es jedenfalls, von der Benutzung einer Tonzelle abzusehen.

Früher war auch infolge von Untersuchungen, die von SCHUSTER u. a.[2]) angestellt worden sind, die Ansicht sehr verbreitet, daß der Silberniederschlag bei Zutritt des Luftsauerstoffes größer ausfalle (und zwar bis zu einem Promille) als bei Sauerstoffabschluß. Aber auch diese Ansicht hat sich später als unrichtig erwiesen; es müssen andere Umstände gewesen sein, welche die Unterschiede bei den Messungen von SCHUSTER bewirkt haben.

Die Messung mit dem Silbervoltameter[3]) und der Anschluß desselben an ein Normalelement wird in der Weise vorgenommen, daß man den durch das Voltameter (S) oder eine Reihe hintereinander geschalteter Voltameter gehenden Strom i (Figur 239) durch einen Normalwiderstand r fließen läßt und die Spannung an den Enden dieses Widerstandes mit der Spannung eines Normalelementes N (am bequemsten mittelst eines Kompensationsapparates K) vergleicht.[4]) Die Stromstärke J im Kompensationsapparat braucht nicht bekannt zu sein; es empfiehlt sich, die Einrichtung so zu treffen, daß die Spannung an den Enden des Widerstandes r nahe gleich derjenigen des Normalelements ist (also nahe 1 Volt), weil dann die Widerstände des Kompensators nicht bekannt zu sein brauchen (vgl. p. 217).



Figur 239.

Als Mittel aus mehreren sorgfältigen Messungen mit dem Silbervoltameter kann der Wert des Normalelements mit einer Genauigkeit von 1—2 Hunderttausendstel abgeleitet werden.

Der Anschluß der Normalelemente an das Silbervoltameter ist nur von Zeit zu Zeit nötig; in der Zwischenzeit ersetzt das Mittel aus einer größeren Anzahl Normalelemente, welche in den staatlichen Instituten aufbewahrt werden, die durch das Silbervoltameter repräsentierte Einheit.

Die Prüfungen eingesandter Normalelemente werden auch in der Reichsanstalt nicht auf das Silbervoltameter zurückgeführt, sondern durch Vergleichung mit den Normalelementen der Anstalt bewirkt.

---

[1]) TH. W. RICHARDS, E. COLLINS u. G. W. HEIMROD, Proc. Am. Acad. **35**. 144. 1899. — TH. W. RICHARDS u. G. W. HEIMROD, ib. **37**. 437. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. **32**. 321. 1900 und **41**. 302. 1902.

[2]) A. SCHUSTER u. A. CROSSLEY, Proc. Roy. Soc. London **50**. 344. 1892.

[3]) Vgl. W. JAEGER u. H. VON STEINWEHR, Ztschr. f. Instrk. **28**. 327 u. 353. 1908, wo sich auch weitere Literaturangaben finden.

[4]) U ist ein Umschalter, um nacheinander das Normalelement und die zu messende Spannungsdifferenz einschalten zu können, G das Galvanometer, R ein Regulierwiderstand und B die Batterie, welche zweckmäßig eine hohe Spannung besitzt, damit der durch das Voltameter fließende Strom mittelst eines großen Ballastwiderstandes konstant gehalten werden kann.

4. Normal der Spannung. — Normalelement. Das Normalelement dient an Stelle der gesetzlichen Normale als Gebrauchsnormal bei den praktischen elektrischen Messungen in analoger Weise wie die Drahtnormale für den Widerstand. Auf das Normalelement und die Drahtnormale werden in der Regel alle elektrischen Messungen zurückgeführt und die gesetzlichen Normale haben heutzutage im wesentlichen nur Bedeutung für die staatlichen Institute, welche sich mit der Pflege der elektrischen Einheiten zu befassen haben.

Als Normalelement ist durch den Beschluß in London 1908 das Westonsche Kadmiumelement von bestimmter Zusammensetzung international angenommen worden (p. 285). Früher war lange Zeit ausschließlich das Clarksche Zinkelement in Gebrauch, das auch heute — man kann wohl sagen auffallenderweise — noch vielfach Anwendung findet. Die früher mitunter noch benutzten Elemente, wie das Zink-Kupferelement von Flemmig, das Calomelelement von Helmholtz u. a. sind heute wohl völlig aus dem Gebrauch verschwunden; auf diese soll daher hier nicht eingegangen werden. Ausführliche Darlegungen über alle Normalelemente findet man in dem von dem Verfasser dieses Abschnittes herausgegebenen Buche.[1])

Der Vorteil des Westonschen Elements vor demjenigen von Clark besteht hauptsächlich darin, daß es einen bedeutend geringeren Temperaturkoeffizienten besitzt. Während die Abnahme der Spannung des Clarkelements fast 1 Promille pro Grad Temperaturzunahme beträgt, ist diese Abnahme für das Westonsche Element nur etwa zwei Hunderttausendstel. Dadurch läßt sich mit demselben viel bequemer arbeiten; für viele Zwecke braucht man den Temperaturkoeffizienten überhaupt nicht zu berücksichtigen. Wenn dies aber nötig wird, so genügt in den meisten Fällen eine rohe Kenntnis der Temperatur, um die Reduktion vorzunehmen. Deshalb braucht man auch nicht diejenigen Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen, welche beim Arbeiten mit dem Clarkschen Element selbst dann notwendig sind, wenn man eine geringere Genauigkeit erzielen will.

Weston hat auch ein Kadmiumelement angegeben, welches fast keinen Temperaturkoeffizienten besitzt. Bei diesem wird ein verdünnter Elektrolyt angewendet; seine Spannung ist bei Zimmertemperatur um einige Zehntausendstel höher, als bei dem gesetzlichen Normal, weshalb beim Gebrauch der Westonschen Elemente eine gewisse Vorsicht geboten erscheint. Man muß sich stets vergewissern, mit welcher Art von Element man es zu tun hat. Die eben erwähnten Elemente werden von der Weston Electrical Co. in Berlin-Schöneberg in den Handel gebracht, welche aber neuerdings auch die gesetzlich angenommenen Elemente liefert.

Sowohl das Clarksche, wie das Westonsche Element beider Formen werden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft.

Zunächst mögen im folgenden einige kurze allgemeine Bemerkungen Platz finden, welche zum Verständnis der Wirkungsweise der Normalelemente notwendig sind.

Definition des Normalelements. Man muß an ein Normalelement die Forderung stellen, daß es chemisch gut und eindeutig definiert ist, damit es sich jederzeit mit Sicherheit reproduzieren läßt, sowie daß es zeitlich konstant ist. Als wünschenswert erscheint außerdem eine geringe Abhängigkeit seiner Spannung von der Temperatur und ein schnelles Einstellen der Spannung desselben bei veränderlicher Temperatur. Ferner noch eine kleine Polarisation bei Stromdurchgang, sowie in vielen Fällen auch die Versandfähigkeit, die aber erst in zweiter Linie in Betracht kommt.

---

[1]) W. Jaeger, Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Maßtechnik. Halle a. S., W. Knapp, 1902.



Diese Forderungen können nur durch die Erfahrung erprobt werden; man kann nicht von vornherein aus rein theoretischen Gründen angeben, ob ein Element sich bewähren wird oder nicht. Doch kann man die theoretische Forderung aufstellen, daß ein Normalelement reversibel sein soll, d. h. daß beim Stromdurchgang im einen oder anderen Sinn keine neuen chemischen Verbindungen, oder nach der Ausdrucksweise der physikalischen Chemie, keine neuen Phasen gebildet werden und daß die Konzentration der Lösungen beim Stromdurchgang konstant bleibt. Ein Beispiel für ein solches reversibles Element ist das bekannte DANIELLsche Element: $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$. Die Kupfersulfatlösung spielt hier die Rolle eines sogenannten Depolarisators, zeigt aber den Übelstand, daß sie sich durch Diffusion allmählich mit der Zinksulfatlösung vermischt, wodurch der Wert des Elements geändert wird. Die Normalelemente von CLARK und WESTON haben an Stelle eines flüssigen Depolarisators einen schwer löslichen, nämlich Merkurosulfat (Hg_2SO_4). Dies Salz ist zwar nur sehr wenig in Wasser löslich, aber doch ausreichend genug, um als Depolarisator wirksam sein zu können; denn nur die in Lösung befindlichen Salze sind elektrochemisch wirksam. Das Metall des Merkurosulfats, Quecksilber, wird als positiver Pol des Elements benutzt, dem das pulverförmige Merkurosulfat aufgelagert ist. Eine Trennung des Depolarisators von dem Elektrolyt des negativen Pols, wie sie bei dem DANIELLschen Element mittelst der bekannten Tonzelle stattfindet, ist bei diesen Elementen nicht notwendig.

Als negativer Pol dient beim CLARKschen Element Zink in einer Lösung von Zinksulfat, beim WESTONschen dagegen Kadmium in einer Lösung von Kadmiumsulfat. Die schematische Zusammensetzung der beiden Elemente ist also folgende:

$$\begin{aligned} \text{Clarkelement: } & Zn/ZnSO_4/Hg_2SO_4/Hg \\ \text{Westonelement: } & Cd/CdSO_4/Hg_2SO_4/Hg \quad . \end{aligned}$$

Bei Stromdurchgang findet in den Elementen eine chemische Umsetzung statt nach den Formeln:

$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows ZnSO_4 + 2\,Hg \qquad (9)$$

bzw.:

$$Cd + Hg_2SO_4 \rightleftarrows CdSO_4 + 2\,Hg \quad .$$

Wenn der Strom in umgekehrtem Sinn durch das Element geht, d. h. wenn es, wie man beim Akkumulator sagt, geladen wird, findet auch die chemische Umsetzung im umgekehrten Sinne statt (oberer Pfeil).

Das Element ist also tatsächlich reversibel, genau so wie es auch beim Akkumulator der Fall ist, der aber als Normalelement nicht dienen kann, weil sich die Konzentration des Elektrolytes (Schwefelsäure) beim Stromdurchgang ändert.[1])

Damit das Element völlig reversibel ist, muß auch die feste Phase der Elektrolyte vertreten sein, weil sonst Änderungen der Konzentration eintreten können, welche die Spannung des Elements verändern (siehe Akkumulator). Aus diesem Grunde ist das WESTONsche Element mit verdünnter Lösung, von dem noch weiter die Rede sein wird, ein nicht völlig reversibles Element.

Die normalen Hydrate (festen Phasen) der oben angeführten Salze bei den in Betracht kommenden Temperaturen sind: $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ und $CdSO_4 + 8/3\,H_2O$.

Das Merkurosulfat löst sich auch in geringer Menge in dem Elektrolyt und verbreitet sich durch Diffusion, so daß der Elektrolyt tatsächlich eine Lösung zweier Salze darstellt.

---

[1]) Vgl. F. DOLEZALEK, Die Theorie des Bleiakkumulators, W. Knapp, Halle a. S. 1901.

Infolgedessen liegen die Verhältnisse beim Normalelement etwas komplizierter, als es nach der obigen Formel den Anschein hat. Es findet auch am negativen Pol (Zink- bzw. Kadmiumpol) eine chemische Umsetzung des Merkurosulfats mit dem Metall statt und es wird dort unter Ausscheidung von Quecksilber Zink- bzw. Kadmiumsulfat gebildet, während neues Merkurosulfat allmählich nachdiffundiert und festes Merkurosulfat am positiven Pol in Lösung geht. Man erhält so innerhalb des Elements ein dynamisches Gleichgewicht unter fortwährender Wanderung und Umsetzung von Merkurosulfat. Die Lösung des Merkurosulfats muß daher auch ein Konzentrationsgefälle vom positiven zum negativen Pol hin besitzen. Für die Spannung des Elements kommt es indessen nur auf die Konzentration des Merkurosulfats an den Elektroden an. Am Quecksilberpol ist aber die Lösung infolge der Anwesenheit des festen Salzes stets gesättigt, ebenso wie es bei der Lösung von Zink- bzw. Kadmiumsulfat am negativen Pol infolge der Anwesenheit der festen Phase dieser Salze der Fall ist.

Wenn Strom durch das Element im einen oder anderen Sinne fließt, ändern sich allerdings die Verhältnisse insofern, als momentane Konzentrationsänderungen der Lösungen an den Polen auftreten, die nicht sofort durch Auflösen oder Abscheiden von festem Salz ausgeglichen werden können. Ähnliche Erscheinungen treten bei plötzlichen Temperaturänderungen auf. Bei Stromdurchgang entsteht dann die Erscheinung der sogenannten „Polarisation“, die dadurch zustande kommt, daß Elektrolyte verschiedener Konzentration nach den Gesetzen der Thermodynamik auch eine elektromotorische Kraft gegeneinander aufweisen müssen. Die Polarisation dauert so lange an, bis die normale Konzentration nach dem Aufhören des polarisierenden Stromes wieder hergestellt ist. Je nach der Stärke des Stromes und der Dauer desselben erreicht die Polarisation, die bei Stromentnahme einer Abnahme der Spannung entspricht, verschiedene Werte. Bei lange dauerndem Strom nähert sie sich (bei Gegenwart der festen Phase) asymptotisch einem Endwert. Von der Größe der Polarisation und der Dauer des Stromdurchgangs hängt auch die Geschwindigkeit ab, mit welcher sie wieder verschwindet, wenn das Element sich selbst überlassen wird. Der Sinn der Polarisation ist naturgemäß immer der, daß sie der bestehenden elektromotorischen Kraft entgegenwirkt. Das Umgekehrte würde mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie nicht im Einklang stehen. Dieselbe Überlegung ergibt auch, in welchem Sinne der Strom fließen muß, wenn man zwei Elemente gegeneinander schaltet, bei denen der Elektrolyt verschiedene Konzentration besitzt. Der Strom muß so fließen, daß die verdünntere Lösung konzentrierter, die konzentriertere verdünnter wird, daß also z. B. Zink aus der konzentrierteren Zinksulfatlösung ausgeschieden wird. Anderenfalls würde ja der Unterschied noch vergrößert und somit auch der Spannungsunterschied von selbst vergrößert werden, was unmöglich ist. Daraus ergibt sich aber auch weiter sofort, daß z. B. ein CLARKsches Element mit verdünnter Lösung von Zinksulfat bei gleicher Temperatur eine größere Spannung haben muß, als dasjenige mit konzentrierterer Lösung. Die Größe des Unterschiedes der elektromotorischen Kraft ergibt sich aus thermodynamischen Gesetzen. Die Berechnungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, sind von HELMHOLTZ[1]) zuerst angestellt worden. Notwendig zur Berechnung ist die Kenntnis der Dampfspannung der betreffenden Lösungen bei verschiedener Konzentration, sowie das Verhältnis der Überführungszahlen der Ionen. Näheres darüber findet man z. B. in dem zitierten Buche des Verfassers.

Die bei der Polarisation stattfindenden Verhältnisse sind gleichfalls durch

---

[1]) H. v. HELMHOLTZ, Wissensch. Abh. 1. 840. 1882; 2. 958 u. 979. 1883; Wied. Ann. 3. 201. 1878; Berl. Ber., p. 22 u. 825, 1882.

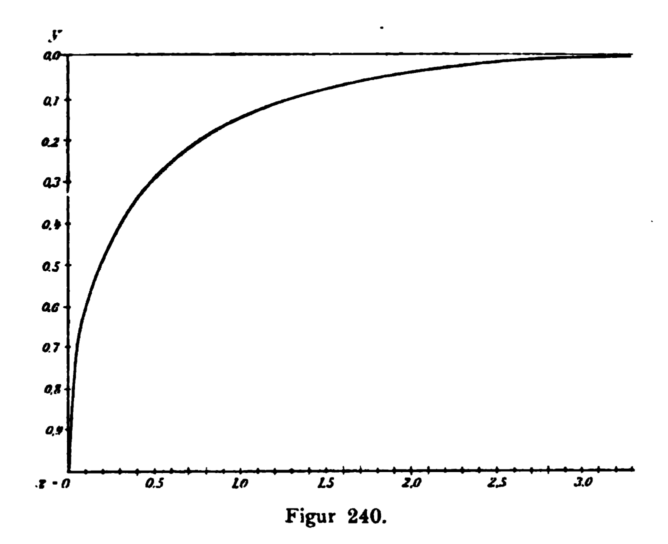
theoretische Betrachtungen, deren Ergebnisse mit den Beobachtungen übereinstimmen, näher dargelegt worden.[1])

Auch hierauf kann an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß sich beim Entstehen und Verschwinden der Polarisation die Spannung des Elements nach Kurven ändert, wie sie aus der Figur 240 zu ersehen sind.

Die Kurven für das Verschwinden der Polarisation haben nach der erwähnten Theorie die Form:

$$y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{z}}^{\infty} e^{-v^2} dv \quad , \tag{10}$$

worin z eine der Zeit proportionale Größe darstellt; für $z = 0$ wird das bestimmte Integral Eins, für $z = \infty$ wird es Null. In der ersten Zeit (also in der Nähe von $z = 0$) ist die Änderung des Integrals am größten, für große Werte von z



Figur 240.

nähert es sich asymptotisch einer konstanten Größe, welche der endgültigen Polarisation bei lang andauerndem Strome entspricht. Für die Entstehung der Polarisation gilt dieselbe Kurve, nur hat man statt der obigen Werte die von 1 abgezogenen Werte zu benutzen.

Als Faktor tritt dann noch der Konzentrationsunterschied im dynamischen Gleichgewicht vor die durch das Integral dargestellte Zahl. Ferner muß noch die Beziehung zwischen der Konzentration des Elektrolyts und der elektromotorischen Kraft bekannt sein. Der schließlich erreichte Endzustand hängt von der Diffusionskonstante des Salzes, sowie von der Oberflächengröße der Kristalle ab. Die Polarisation im Element setzt sich aus den einzelnen Polarisationen an den beiden Polen zusammen.

Eine Polarisation muß stets eintreten, wenn ein Strom durch ein Element fließt; aber, wie man sieht, verschwindet die Polarisation mit derselben Geschwindigkeit, wie sie eingetreten ist. Hat man also zufällig ein reversibles Element durch einen etwas größeren Strom polarisiert, so ist das nicht weiter schädlich; man muß dann nur mit der Messung desselben eine Zeitlang warten, damit die Polarisation wieder verschwinden kann. Da die Elemente meist einen erheblichen inneren

[1]) W. Jaeger, Ann. d. Phys. 14. 726. 1904.

Widerstand besitzen, so kann man sie selbst ohne Gefahr kurz schließen. Solange durch den Strom keine neuen Phasen gebildet werden, kehrt das Element stets nach einiger Zeit wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Die Furcht vor Polarisation des Elements wird häufig übertrieben. Die Polarisation besteht meist in keiner weiteren Veränderung des Zustandes, als daß die Konzentration der Lösungen an den Elektroden vorübergehend geändert wird. Solange aber noch die feste Phase vorhanden ist, muß sich nach einiger Zeit die normale Konzentration der Elektrolyte wieder herstellen.

Die theoretischen Betrachtungen über den Zusammenhang der elektromotorischen Kraft des Elements mit den chemischen Vorgängen gehören in das Gebiet der Elektrochemie bzw. der Thermochemie und können im Rahmen dieses Buches nicht näher behandelt werden. Die grundlegenden Untersuchungen hierüber sind hauptsächlich von HELMHOLTZ (l. c.), NERNST[1]) u. a. angestellt worden. Das Element ist als eine Maschine zu betrachten, welche chemische Energie in elektrische umsetzt. Nutzbar gemacht wird die sogenannte Wärmetönung der chemischen Vorgänge, welche sich aus der Bildungswärme des festen Salzes und aus seiner Lösungswärme beim Auflösen desselben in Wasser zusammensetzt. Die freie Energie kann vollständig in andere Form, z. B. elektrische Arbeit übergeführt werden, während die gebundene Energie nur zum Teil durch Überführung des Systems von einer höheren auf eine tiefere Temperatur nutzbar gemacht werden kann. Die frei verwandelbare Energie des Systems ändert sich mit der Konzentration der Lösungen und ist durch dieselbe eindeutig bestimmt.

Die Brücke zwischen der chemischen und elektrischen Energie wird gebildet durch die Beziehung (vgl. p. 288), daß

1 Wattsekunde (JOULE) = 0,239 Grammkalorien ist.

Wenn das Element einen Temperaturkoeffizienten besitzt, dessen Größe bei der absoluten Temperatur T durch dE/dT ausgedrückt sei, so ist nach dem CARNOTschen Prinzip, wie HELMHOLTZ gezeigt hat, die elektromotorische Kraft E des Elements gegeben durch die Beziehung:

$$E = E' + T\frac{dE}{dT}, \tag{11}$$

worin E' die in elektrische Energie umgerechnete chemische Energie des Elements bedeutet. Wenn der Temperaturkoeffizient positiv ist, so nimmt also das Element aus der Umgebung Wärme auf und die elektromotorische Kraft desselben ist größer, als sich aus der chemischen Energie berechnet. Das Glied $T dE/dT$ heißt die „sekundäre oder latente Wärme" des Elements und kann kalorimetrisch gemessen werden.

Auch die Betrachtungen der osmotischen Theorie sind mit Vorteil auf die Elemente anwendbar; diese Betrachtungen sind hauptsächlich von NERNST (l. c.) sehr gefördert worden.

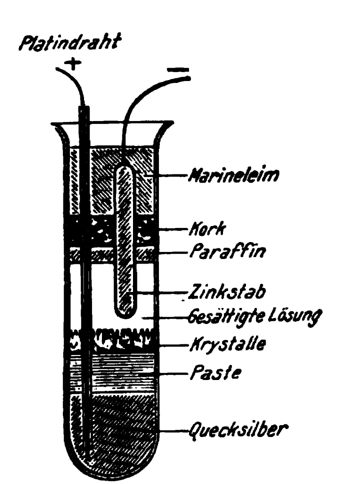
Der Temperaturkoeffizient eines Elements setzt sich aus den Temperaturkoeffizienten der beiden Elektroden zusammen. Auch wenn der gesamte Koeffizient sehr klein ist, wie z. B. beim WESTONschen Element, können doch die einzelnen Koeffizienten eine recht erhebliche Größe besitzen. Beim WESTONschen Element z. B. betragen die einzelnen Koeffizienten mehrere Zehntausendstel, während ihre Differenz nur ca. 4 Hunderttausendstel ist. Man muß deshalb stets darauf achten, daß auch bei Elementen mit kleinem Temperaturkoeffizient beide Elektroden dieselbe Temperatur besitzen, da anderenfalls größere Fehler ent-

[1]) W. NERNST, Theoret. Chemie. Verlag von F. Enke, Stuttgart.

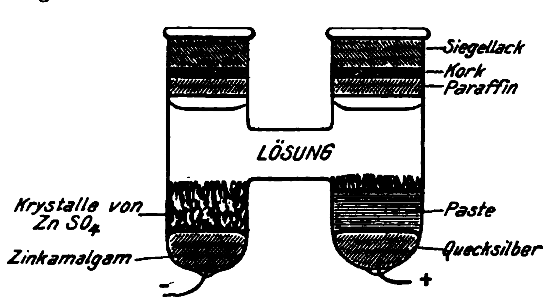
stehen können. Eine einseitige Erwärmung und Bestrahlung des Elements ist deshalb sorgfältig zu vermeiden. Im folgenden sollen nun die Elemente von CLARK und WESTON, welche hier allein in Betracht kommen, näher erläutert werden.

Clarksches Normalelement. Die Einführung des CLARKschen Normalelements bedeutete einen großen Fortschritt in der messenden Physik. Die früher gebräuchlichen Elemente von DANIELL, FLEMMING u. a. waren viel zu inkonstant, um zuverlässige Messungen zu ermöglichen. Man war daher zur Messung der Stromstärke auf die Tangentenbussole oder ähnliche Instrumente oder auch auf das Silbervoltameter angewiesen, dessen Benutzung recht unbequem war.

Die von CLARK[1]) angegebene Form (englische Form des Board of Trade) des Elements zeigt Figur 241. Auf dem, den positiven Pol des Elements bildenden, Quecksilber befindet sich eine sogenannte „Paste", die aus Merkurosulfat besteht, welches mit einer gesättigten Lösung von Zinksulfat und festen Kristallen dieses Salzes zu einem Brei angerieben ist.[2]) Über der Paste befinden sich Kristalle des Hydrats von Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7\,H_2O$) und über diesen eine gesättigte Lösung des Zinksulfats. Der negative Pol wird von einem amalgamierten Zinkstab gebildet, welcher in der Zinksulfatlösung hängt. Oben ist das nach Form eines Reagenzglases gestaltete Gefäß zunächst durch eine Lage Paraffin verschlossen, über welchem ein Kork angebracht ist; der letzte Verschluß geschieht durch Marineleim. Die Stromzuführung zu dem Quecksilber erfolgt durch einen mittelst Glasrohr isolierten Draht, der durch den Verschluß des Gefäßes gehalten wird.



Figur 241.



Figur 242.

Die Untersuchung des Clarkelements ist in England ganz besonders durch Lord RAYLEIGH, sowie ferner durch GLAZEBROOK und SKINNER, durch CALLENDAR, SCHUSTER u. a., in Amerika durch CAHART, HULETT u. a. gefördert worden. In Deutschland hat KAHLE (Reichsanstalt) das Element eingehend untersucht und die Genauigkeit, mit welcher sich dasselbe reproduzieren läßt, auf ein Zehntausendstel gebracht; auch hat er Vorschriften zur Herstellung des Elements ausgearbeitet.[3])

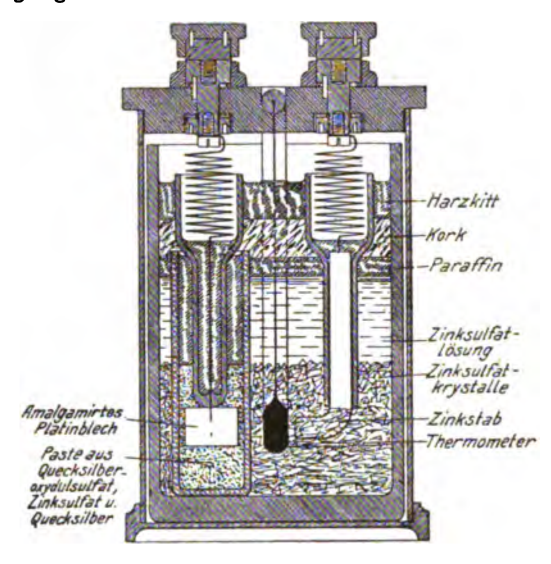
Die Form des CLARKschen Elements ist noch mehrfach abgeändert worden. So hat RAYLEIGH die sogenannte **H**-Form (Figur 242) angegeben, welche auch beim Kadmiumelement benutzt wird. Bei dieser Form nehmen die Elektroden gleichmäßig die Temperatur der Umgebung an, was für genaue Messungen

[1]) L. CLARK, Proc. Roy. Soc. London **20**. 444. 1872 und Phil. Trans. London **164**. 1. 1874.

[2]) Der Paste Quecksilber zuzufügen, wie es in manchen Vorschriften verlangt wird, ist unnötig.

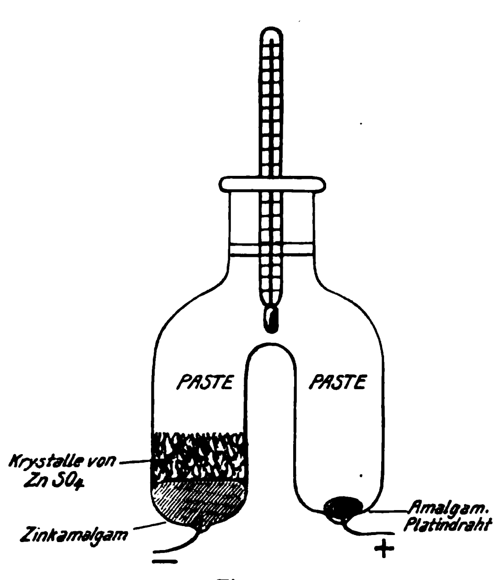
[3]) Lord RAYLEIGH, Phil. Trans. London **175**. 411. 1884 und **176**. 781. 1885. — K. KAHLE, Ztschr. f. Instrk. **12**. 117. 1892; **13**. 191 und 293. 1893; Wied. Ann. **51**. 174 und 203. 1894. Weitere Literaturangaben finden sich in dem p. 300 zitierten Buche.

von großer Wichtigkeit ist (vgl. p. 304). Deshalb ist diese Form für Präzisionselemente sowie auch zum Studium der Eigenschaften von Elementen besonders geeignet. Für den letzteren Zweck kommt auch noch als förderlich in Betracht, daß sich die Elemente dieser Form leicht und bequem zusammensetzen lassen und daß man das Verhalten der einzelnen Pole untersuchen kann. Die Stromzuführung zu den Elektroden geschieht durch Platindrähte, die meist in den Boden der Schenkel eingeschmolzen sind.



Figur 243.

In Deutschland am verbreitetsten ist wohl die von Feussner (Reichsanstalt) angegebene Form des Clarkschen Elements[1]), Figur 243, welche auch für den Versand geeignet ist. Für diesen Zweck befindet sich die Paste mit dem positiven Pol in einer Tonzelle (linke Seite der Figur). Der positive Pol wird hier nicht durch Quecksilber gebildet, sondern durch amalgamiertes Platin, welches fast die gleiche elektromotorische Kraft besitzt, wie das Quecksilber. Die Tonzelle steht in einem größeren Glasgefäß, auf dessen Boden sich eine Lage von Kristallen des Zinksulfathydrats befindet. Der übrige Raum des Gefäßes ist mit einer konzentrierten Lösung von Zinksulfat angefüllt. Der als negative Elektrode dienende amalgamierte Zinkstab (rechte Seite der Figur) ist unten umgebogen und bis zu dieser Stelle durch ein Glasrohr isoliert, damit er sich stets nur in einer gesättigten Lösung des Elektrolyts befindet. Da das Element stark von der Temperatur abhängt, so ist ein Thermometer vorgesehen, dessen Gefäß sich in der Nähe der Elektroden befindet, während der die Teilung tragende, aus dem Gefäß herausragende Teil desselben horizontal umgebogen ist. Der Verschluß des Gefäßes wird in ähnlicher Weise, wie oben beschrieben ist, bewirkt. Die Elektroden sind durch spiralförmige Drähte mit den Klemmen verbunden. Zum Schutze gegen äußere Einflüsse ist das Gefäß noch von einem Metallmantel umgeben. Das Element wird von mehreren Firmen (z. B. Hartmann & Braun, O. Wolff u. a.) in den Handel gebracht und auf Antrag in der Reichsanstalt geeicht.



Figur 244.

[1]) K. Feussner, Samml. elektrotechn. Vorträge (Voit), Bd. 1, Heft 3, p. 135, 1897.

Eine modifizierte **H**-Form ist noch von KAHLE angegeben worden, die sogenannte **Y**-Form, welche sich aber nicht eingebürgert hat (Figur 244). Um diese Form versandfähig zu machen, ist das ganze Gefäß mit Paste angefüllt. Es besteht indessen hierbei die Gefahr, daß Merkurosulfat auch an das Zink gelangt und daß hier dann eine direkte chemische Umsetzung stattfindet. An Stelle des amalgamierten Zinks ist bei diesem Element ein 10 $^0/_0$ iges Zinkamalgam, das noch ziemliche Festigkeit besitzt, angewendet. Die elektromotorische Kraft dieses Amalgams ist von derjenigen des amalgamierten Zinks praktisch nicht verschieden. Das Amalgam ist indessen aus mehreren Gründen vorzuziehen.

CALLENDAR und BARNES haben die von CLARK angegebene Form noch dahin abgeändert, daß sie das ganze Gefäß mit Kristallen von Zinksulfat anfüllten, damit sich das Zink in seiner ganzen Länge in einer gesättigten Lösung dieses Salzes befindet (sogenannte Cristal-Cell). Dieselbe Wirkung kann auch dadurch erreicht werden, daß das Zink in seinem oberen Teile isoliert ist, wie es bei dem FEUSSNERschen Element der Fall ist.

Die Herstellung der Elemente und die Prüfung und Reinigung der Chemikalien geschieht in ähnlicher Weise, wie bei dem WESTONschen Element und wird dort näher behandelt werden. Das Zink des Handels kann ohne weiteres benutzt werden, das Zinksulfat ist leicht durch Umkristallisieren zu reinigen. Außerdem ist eine besondere Methode zur Reinigung desselben von MYLIUS und FROMM (Reichsanstalt) angegeben worden.[1])

Da die Löslichkeit des Zinksulfats sich mit der Temperatur stark verändert, so müssen soviel feste Kristalle dieses Salzes beigegeben werden, daß bei den höchsten vorkommenden Temperaturen noch genügend festes Salz vorhanden ist. Zu bemerken ist noch, daß das Zinksulfat bei ca. 39° einen Umwandlungspunkt besitzt, indem sich durch Abspaltung von 6 Molekülen Wasser oberhalb dieser Temperatur ein anderes Hydrat bildet.[2]) Deshalb darf das Element über 39° nicht mehr mit derselben Temperaturformel benutzt werden; auch muß die Ausscheidung des festen Salzes bei der Umkristallisierung desselben unterhalb dieser Temperatur erfolgen, weil man sonst das andere Hydrat erhält. Denn für die Konzentration der Lösung ist stets die in derselben befindliche feste Phase maßgebend.

Das CLARKsche Element zeigt mitunter beim Gebrauch störende Übelstände, auf die hier noch kurz hingewiesen sei. Diese treten hauptsächlich bei der **H**-Form auf. Der eine besteht darin, daß auch in stromlosen Zustand eine Einwirkung der Zinksulfatlösung auf das Zink stattfindet; hierdurch tritt eine Entwickelung von Wasserstoff am negativen Pole ein, wodurch die über dem Zink bzw. dem Amalgam befindliche Kristallschicht, die meist im Laufe der Zeit fest zusammenbackt, häufig abgehoben wird. Es entsteht so eine Unterbrechung des Kontaktes am negativen Pole, so daß das Element dadurch unbrauchbar wird. Die zweite Erscheinung besteht in einem häufig auftretenden Springen des Glasgefäßes am negativen Pole, und zwar an der Durchtrittsstelle des Platindrahtes. Dieser Umstand ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich der Platindraht im Kontakt mit dem Zinkamalgam gleichfalls amalgamiert und dadurch anschwillt. Durch Verwendung eines dickeren Drahtes kann dieser Übelstand meist vermieden werden. Beide Erscheinungen treten bei den **H**-förmigen WESTONschen Elementen wegen der geringeren chemischen Affinität des Kadmiums nicht auf.

Elektromotorische Kraft und Temperaturkoeffizient des CLARKschen Elementes. Als Normaltemperatur ist für das CLARKsche Element seit jeher diejenige von 15° C benutzt worden, obwohl diese Temperatur für die

[1]) MYLIUS u. FROMM, Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**. 144. 1891.
[2]) Vgl. z. B. W. JAEGER, Wied. Ann. **63**. 354. 1897 (Umwandlungselement).

Beobachtung sehr unbequem ist. Man hat deshalb für gewöhnlich noch an dem Werte der elektromotorischen Kraft eine Temperaturkorrektion anzubringen. Zur Zeit, als das legale Ohm noch gültig war, wurde für die elektromotorische Kraft des CLARKschen Elements bei 15° C der Wert **1,438** benutzt, der später, als in Chicago (1893) das internationale Ohm eingeführt wurde, eine Änderung in den damals international angenommenen Wert **1,434** bei 15° C erfuhr. Aber, wie bereits früher erwähnt, war dieser Wert um ca. 1 Promille zu hoch, wodurch für diejenigen Länder, welche die drei Einheiten des Ohm, Ampere und Volt definierten, die früher (p. 284) besprochenen Schwierigkeiten entstanden. Daß Deutschland sich an dieser fehlerhaften Festsetzung nicht beteiligte, ist auch schon mitgeteilt worden.

Auf Grund sorgfältiger Messungen mittelst des Silbervoltameters in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt wurde in Deutschland seit dem Jahre 1898 für das CLARKsche Element der Wert **1,4328** int. Volt bei 15° C allen Messungen zugrunde gelegt.

Infolge der letzten internationalen Messungen in Washington (p. 285), an denen Amerika, England, Frankreich und Deutschland teilgenommen haben, ist für das WESTONscbe Element seit dem 1. Januar 1911 die Zahl 1,0183 int. Volt bei 20° C international angenommen worden.

Da nun das Verhältnis:

$$\frac{\text{CLARK } 15}{\text{WESTON } 20} = 1{,}40665 \qquad (12)$$

zu setzen ist[1]), so ergibt sich also nach den neuesten Festsetzungen für das CLARKsche Element folgende Temperaturformel:

$$E_t = 1{,}4324 - 0{,}00119\ (t - 15^0) - 0{,}000007\ (t - 15^0)^2 \text{ int. Volt}\ , \qquad (13)$$

worin E_t die elektromotorische Kraft bei der Temperatur 15° C bedeutet.[2])

Betreffs der Umformung, welche das Element bei 39° C, dem Umwandlungspunkt des normalen Hydrats von Zinksulfat, erleidet, vgl. das p. 300 zitierte Buch, sowie Anmerkung 2, p. 307.

Durch das Zusammenbacken der Kristalle von Zinksulfat, welches mit der Zeit eintritt, zeigt das Element eine Art Hysteresis (von den Engländern „Lag" genannt), indem bei veränderlicher Temperatur die elektromotorische Kraft des Elementes erheblich hinter der Temperatur zurückbleibt. Es dauert eine geraume Zeit, bis die Lösung des Zinksulfats die der betreffenden Temperatur entsprechende Konzentration durch Auflösen oder Abscheiden von Salz angenommen hat; diese Zeit ist um so größer, je kleiner die Oberfläche des festen Salzes ist.

Im folgenden ist eine kleine Tabelle für die Werte des CLARKschen Elements bei verschiedenen Temperaturen nach der vorstehenden Formel mitgeteilt.

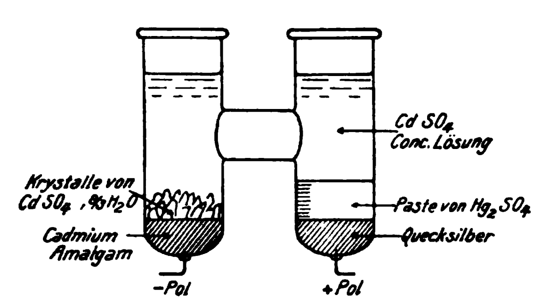
Temp.	EMK.	Temp.	EMK.
10° C	1,4382	18° C	1,4288
11	370	19	275
12	359	20	263
13	347	21	250
14	336	22	237
15	324	23	224
16	312	24	211
17	300	25	198

[1]) Vgl. z. B. W. JAEGER u. ST. LINDECK, Ztschr. f. Instrk. **21**. 33. 1901.
[2]) W. JAEGER u. K. KAHLE, Ztschr. f. Instrk. **18**. 161. 1898; Wied. Ann. **65**. 926. 1898.

Westonsches Normalelement. WESTON in Newark[1]), dem die elektrische Meßtechnik viele sehr wertvolle Verbesserungen zu verdanken hat, ist auch der Entdecker des dem CLARKschen Element ganz analog zusammengesetzten Kadmiumelements. Dieses Element bedeutet einen weiteren, erheblichen Fortschritt in der Entwickelung der Normalelemente, da infolge des sehr geringen Temperaturkoeffizienten die elektrischen Messungen mit diesen Elementen erheblich bequemer auszuführen sind, als mit dem CLARKschen Element.

Die früher von CZAPSKI zu theoretischen Zwecken untersuchten Kadmiumchloridelemente[2]), die gleichfalls einen kleineren Temperaturkoeffizient als die CLARKschen Elemente besitzen, sind als Normalelemente, wie es scheint, nicht geeignet.

Das WESTONsche Element ist erst durch die Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[3]) auf seine Brauchbarkeit als Normalelement näher untersucht und in die Praxis eingeführt worden. Diese Elemente enthalten wie das CLARKsche, auch die feste Phase des Elektrolyts und sind daher gleichfalls reversibel. Erst später wurden auch von der Weston Electrical-Co. in Berlin Kadmiumelemente in den Handel gebracht, die aber einen verdünnten, bei 4° C gesättigten Elektrolyt besitzen.



Figur 245.

Diese Elemente sind nicht reversibel und auch nicht genau reproduzierbar, haben aber den Vorteil eines verschwindend kleinen Temperaturkoeffizienten und sind daher recht geeignet für den praktischen Gebrauch.

Für die elektromotorische Kraft des Elementes kommt im wesentlichen die Differenz der Bildungswärmen von Kadmiumsulfat ($CdSO_4 + {}^8/_3 H_2O$) und Merkurosulfat in Betracht (p. 301).

Verschiedene Formen des WESTONschen Elementes. Für das WESTONsche Element werden zurzeit nur **H**-förmige Gefäße verwendet, obwohl prinzipiell natürlich auch die anderen, früher erwähnten Formen Anwendung finden könnten.

Element der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Das ganz analog dem CLARKschen Elemente p. 305 zusammengesetzte Element zeigt Figur 245. Am negativen Pole befindet sich das Kadmiumamalgam, über dessen Zusammensetzung später noch nähere Angaben erfolgen werden (amalgamiertes Kadmium kann nicht verwendet werden), am positiven Pole reines Quecksilber, über dem die im wesentlichen aus Merkurosulfat gebildete Paste gelagert ist. Über dem Amalgam befindet sich eine Schicht von Kristallen des festen Kadmiumsulfats, während der übrige Teil des Elementes mit einer gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat gefüllt ist.

Die früheren Elemente waren meist durch übereinander befindliche Lagen von Paraffin, Kork und Siegellack verschlossen; neuerdings werden sie am

---

[1]) E. WESTON, D.R.P. Nr. 75194, Electrician **30**. 741. 1892; Elektrot. Ztschr. **13**. 235. 1892.

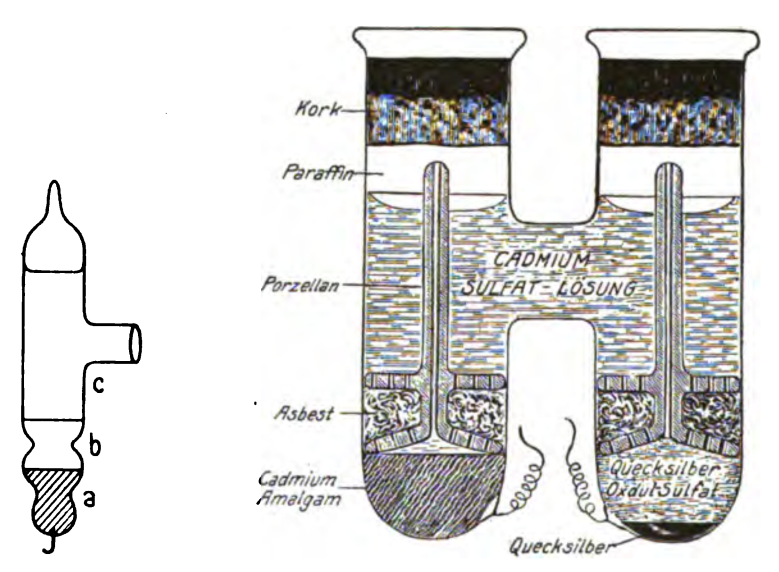
[2]) C. CZAPSKI, Wied. Ann. **21**. 235. 1884.

[3]) W. JAEGER u. R. WACHSMUTH, Elektrot. Ztschr. **15**. 507. 1894; Wied. Ann. **59**. 575. 1896. — W. JAEGER, Elektrot. Ztschr. **18**. 647. 1897; Ztschr. f. Instrk. **20**. 317. 1900 u. Ann. d. Phys. (4) **4**. 123. 1901; Wied. Ann. **65**. 106. 1898. — W. JAEGER u. K. KAHLE, Ztschr. f. Instrk. **18**. 161. 1898; Wied. Ann. **65**. 926. 1898. — W. JAEGER u. ST. LINDECK, Ann. d. Phys. (4) **3**. 366. 1900; **5**. 1. 1901; Ztschr. f. Instrk. **21**. 33. 1901 und das p. 300 zitierte Buch des Verfassers.

oberen Ende zugeschmolzen, wodurch ein noch zuverlässigerer Abschluß erzielt wird. Auch erhalten die Schenkel nach dem Vorgange des N. P. L. in Teddington jetzt meist eine Einengung bei *a* und *b* der Figur 246, wodurch eine bessere Transportfähigkeit der Elemente erzielt werden soll. Diese Form der Gefäße wird zurzeit von den verschiedenen Staatsinstituten benutzt.

Element der Weston Instrument-Co. Dieses in Figur 247 abgebildete Element enthält, wie erwähnt, kein festes Kadmiumsulfat, sondern die Lösung dieses Salzes ist bei 4° C gesättigt. Bei dieser Temperatur muß also die elektromotorische Kraft desselben mit derjenigen des reversiblen Elementes übereinstimmen.

Besonderer Wert ist bei dieser Konstruktion auf die Transportfähigkeit gelegt; auf die hierfür notwendigen Einrichtungen besitzt die Firma mehrere Patente, während das Patent WESTONs auf das Element selbst (D.R.P. 75194) jetzt abgelaufen ist, so daß die Fabrikation und der Vertrieb desselben jeder-



Figur 246. Figur 247.

mann freisteht. Die Versandfähigkeit des Elementes ist, wie die Figur zeigt, dadurch erreicht, daß das Amalgam in dem einen Schenkel und das Quecksilber mit der Paste in dem anderen Schenkel des Gefäßes durch je ein Porzellanstück mit durchlöcherten Scheiben festgehalten wird, die durch dazwischen gepreßten Asbest nach Art einer Stopfbüchse die Abdichtung bewirken. Die stabförmigen Fortsetzungen dieser Porzellanstücke werden am oberen Ende durch Paraffin festgehalten, über dem sich eine Korkscheibe befindet. Den letzten Abschluß bildet eine Harzmasse, welche jede Verdunstung der Flüssigkeit ausschließen soll. Diese Forderung ist natürlich bei Elementen mit verdünnter Lösung besonders wichtig, weil die durch die Verdunstung bewirkte Konzentrationszunahme des Elektrolyts die Spannung des Elementes verringern würde (vgl. p. 302).

Äußerlich ist das Element in einem Messinggehäuse mit durchbrochenen Wänden montiert, das oben mit zwei Polklemmen versehen ist. Diese sind in der von den Westonzeigern her bekannten Weise durch Überfangschrauben aus Ebonit geschützt, so daß ein Kurzschluß des Elementes nicht so leicht bewirkt werden kann.

Seit einiger Zeit liefert die Firma auch Elemente mit gesättigter Lösung, die im übrigen die gleiche Konstruktion, wie die oben beschriebenen Elemente, besitzen. Auf Antrag werden beide Formen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft.

Es ist nun noch notwendig, auf einige physikalisch-chemisch wichtige Fragen einzugehen, welche das Kadmiumelement betreffen.

Verhalten des Kadmiumamalgams. Das Kadmiumamalgam zeigt eine Besonderheit im elektromotorischen Verhalten, welche zur Folge hat, daß man bei der Zusammensetzung desselben gewisse Grenzen einhalten muß. Während das Zinkamalgam schon bei einem ganz geringen Zinkgehalt das elektromotorische Verhalten des reinen Zinks zeigt[1]), so daß man die Zusammensetzung seines Amalgams in sehr weiten Grenzen variieren darf, ändert sich die elektromotorische Kraft des Kadmiumamalgams bis zu einem Gehalt desselben von 5 % Kadmium, bleibt dann bis zu 14—15 % Kadmium ganz konstant und nähert sich bei einem noch größeren Gehalt an Kadmium der elektromotorischen Kraft des reinen Metalles, welche noch um ca. 0,05 Volt höher ist, als diejenige des Kadmiumamalgams im konstanten Zweige.[2]) Dieses Verhalten gilt für Zimmertemperatur; bei anderen Temperaturen verschieben sich die Grenzen etwas. Außerdem besitzen die Amalgame zum Teil Umwandlungspunkte, welche den Gebrauch besonders bei tieferen Temperaturen beschränken.[3])

Darauf ist z. B. der Umstand zurückzuführen, daß Elemente, die, wie die ersten von der Reichsanstalt hergestellen Elemente, ein Amalgam von 14,3 % Cd enthalten, bei 0° C zum Teil eine anormale Spannung zeigen. Deshalb wird jetzt für die Kadmiumelemente ein verdünnteres Amalgam verwendet, nämlich nach den in London getroffenen Vereinbarungen ein solches von 12—13 % Cd. Wenn auch dieses Amalgam theoretisch noch nicht ganz ohne Umwandlungserscheinungen bei den in Betracht kommenden Temperaturen ist, so haben sich doch praktisch selbst bei 0° C noch niemals anormale Werte bei den damit zusammengesetzten Elementen ergeben; das angegebene Amalgam kann also für die Normalelemente, die doch meistens bei Zimmertemperatur gebraucht werden, ohne Bedenken Verwendung finden Wenn metallisches Kadmium amalgamiert wird, so durchläuft seine Spannung allmählich alle Werte der verschiedenen Amalgame, da das Quecksilber immer tiefer in das Metall eindringt und dadurch auf der Oberfläche des Metalles ein immer konzentrierteres Amalgam entsteht. Aus diesem Grunde ist die Verwendung des amalgamierten Metalles beim Kadmium ausgeschlossen. Näheres über das Verhalten des Kaliumamalgams siehe in den zitierten Veröffentlichungen.

Verhalten des Kadmiumsulfats. Die Löslichkeit des Kadmiumsulfats ($CdSO_4 + {}^8/_3 H_2O$) ist im Gegensatz zu derjenigen des Zinksulfats nur sehr wenig von der Temperatur abhängig. Deshalb sind auch die Erscheinungen der Hysteresis (Lag) beim WESTONschen erheblich geringer als beim CLARKschen Element. Andererseits ist durch diesen Umstand die Herstellung einer konzentrierten Lösung des Salzes schwieriger, als beim Zinksulfat. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die Lösung mit dem festen Salz längere Zeit zu schütteln, am besten in einem Schüttelapparat. Einen Umwandlungspunkt besitzt das Kadmiumsulfat erst bei 70° C; bei dieser Temperatur bildet sich das Hydrat $CdSO_4 + H_2O$. Die Abscheidung des Salzes beim Umkristallisieren muß daher unterhalb dieser Temperatur erfolgen. Allerdings glaubten KOHNSTAMM und COHEN bei 15° C einen Umwandlungspunkt des Kadmiumsulfats gefunden zu haben, der die

[1]) ST. LINDECK, Wied. Ann. **35**. 311. 1888.

[2]) W. JAEGER, Wied. Ann. **65**. 106. 1898.

[3]) KERP u. BÖTTGER, Ztschr. f. anorg. Chemie **25**. 1. 1900. — E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chemie **34**. 621. 1900. — F. E. SMITH, Proc. Phys. Soc. London **22**. 11 und 369. 1910; Phil. Mag. **20**. 206. 1910 und andere.

Verwendung des WESTONschen Elementes als Normalelement illusorisch gemacht haben würde. Doch hat später VON STEINWEHR durch sorgfältige Messungen der Löslichkeit dieses Salzes nachgewiesen, daß ein Umwandlungspunkt desselben bei 15° C nicht vorhanden ist.[1])

Quecksilber. Das für den positiven Pol verwendete Quecksilber muß natürlich vollkommen rein sein, da die elektromotorische Kraft schon durch sehr geringe Spuren von Verunreinigung beeinflußt wird. Über die Reinigung des Quecksilbers vgl. die Angaben auf p. 295.

Verhalten des Merkurosulfats. Das Merkurosulfat Hg_2SO_4 hat lange Zeit große Schwierigkeiten bereitet. Nachdem durch die Untersuchungen in der Reichsanstalt[2]) erwiesen war, daß die bei den Normalelementen trotz sorgfältigster Herstellung noch vorhandenen Unterschiede in der elektromotorischen Kraft der Elemente davon herrührt, daß die im Handel bezogenen Proben von Merkurosulfat verschiedene Werte für die elektromotorische Kraft ergeben, haben sich die Staatslaboratorien verschiedener Länder mit dieser Frage beschäftigt und die Darstellungsweisen des Salzes näher untersucht. Wenn nun auch zurzeit die Ursachen noch nicht ganz aufgeklärt sind, welche bei dem Verhalten des Merkurosulfats in Frage kommen, so scheint doch die Korngröße des Salzes eine gewisse Rolle dabei zu spielen, worauf zuerst VON STEINWEHR[3]) hingewiesen hat. Es sind verschiedene Methoden zur Herstellung des Merkurosulfats ausgebildet worden, welche nach den jetzt vorliegenden Resultaten zu übereinstimmenden Werten für die elektromotorische Kraft der Elemente führen. Es ist dabei einerlei, ob das Salz durch Fällen aus Lösungen von Merkuronitrat und Schwefelsäure, bzw. schwefelsaurem Natron oder durch elektrolytische Abscheidung hergestellt wird, wenn nur gewisse Bedingungen eingehalten werden. Als wesentlich kommt in Betracht, daß die zur Herstellung des Salzes benutzten Lösungen nicht zu konzentriert sind; ferner, daß sie genügend sauer sind. Ferner ist auch noch zu beachten, daß das Salz nicht in trockenem Zustand in Gegenwart von Sauerstoff aufbewahrt werden darf. Entweder muß man es im Vakuum aufheben oder aber in Schwefelsäure, am einfachsten aber in einer gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat, weil es dann zur Verwendung im Element direkt bereit ist. Bei der Veränderung des trockenen Salzes an der Luft spielt offenbar die Oxydation des Salzes durch den Luftsauerstoff eine Rolle. Dagegen ist es ohne Einfluß, auf welche Weise das Salz ausgewaschen wird, wenn man auch hierbei darauf achtet, daß keine Oxydation desselben eintritt. Man kann mit Wasser auswaschen, indem man das Salz mit wenig Wasser zusammenrührt und dann das Wasser auf einem Goochtrichter möglichst absaugt; in dieser Weise wird mehrere Male verfahren. Das Merkurosulfat darf beim Zusammenbringen desselben mit Kadmiumsulfatlösung natürlich kein Wasser mehr enthalten, weil sonst die Lösung desselben verdünnt wird. Deshalb ist es zweckmäßig, zuletzt mit einer gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat mehrmals in der oben erwähnten Weise auszuwaschen und zuletzt noch etwas pulverisiertes festes Salz dem unter Luftabschluß aufzuhebenden Präparat zuzusetzen. Wenn man in dieser Weise verfährt, erhält man Elemente, die von Anfang an die richtige elektromotorische Kraft zeigen. Worauf es zurückzuführen ist, daß beim Unterlassen einiger der angegebenen Vorsichtsmaßregeln Elemente mit veränderlicher elektromotorischer Kraft erhalten werden, die erst nach längerer Zeit den normalen Wert annehmen, ist noch nicht aufgeklärt.

Elektromotorische Kraft und Temperaturformel der Westonelemente. Wie bereits erwähnt, gibt es zwei Arten von Westonelementen,

---

[1]) TH. KOHNSTAMM u. E. COHEN, Wied. Ann. **65**. 344. 1898. — H. T. BARNES, Journ. of phys. Chem. **4**. 399. 1900. — H. VON STEINWEHR, Ann. d. Phys. **9**. 1046. 1902.

[2]) W. JAEGER u. ST. LINDECK, Ztschr. f. Instrk. **21**. 76. 1901.

[3]) H. VON STEINWEHR, Ztschr. f. Instrk. **25**. 205. 1905.

nämlich das mit gesättigter Lösung von Kadmiumsulfat und dasjenige mit verdünnter Lösung, die bei 4° C gesättigt ist. Die erste Form ist diejenige, welche als Normal der Spannung durch internationale Vereinbarung angenommen ist.

Für diese Form wurde früher in Deutschland nach den Bestimmungen der Reichsanstalt der Wert von 1,0186 int. Volt bei 20° C benutzt; auch die Temperaturformel ist in der Reichsanstalt bestimmt worden, sie lautet[1]):

$$E_t = E_{20} - 0{,}000038\,(t - 20^0) - 0{,}00000065\,(t - 20^0)^2 \quad , \qquad (14)$$

wenn E_t und E_{20} die elektromotorische Kraft bei t^0 und bei 20° C bedeuten.

Durch die internationalen Messungen in Washington im Frühjahr 1910 (p. 285) wurde die elektromotorische Kraft des Westonelements nochmals unter gleichzeitiger Vergleichung der Normalien der verschiedenen Länder auf die Angaben des Silbervoltameters zurückgeführt. Auf Grund dieser Messungen wurde dann vom 1. Januar 1911 ab vereinbart, allgemein den neuen Wert **1,0183** als Normalwert anzunehmen. Gleichzeitig wurde die durch die Beschlüsse in London angenommene erweiterte Temperaturformel (des Bureau of Standards in Washington), welche sich im Resultat nur wenig von der oben angegebenen unterscheidet, von diesem Zeitpunkt an auch in der Reichsanstalt zugrunde gelegt.

Die jetzt gültige Formel für das Westonelement lautet daher:

$$\left.\begin{aligned} E_t = 1{,}0183_0 - 0{,}0000406\,(t - 20^0) - 0{,}00000095\,(t - 20^0)^2 + \\ 0{,}00000001\,(t - 20^0)^3 \;{}^{2)} \;. \end{aligned}\right\} \quad (14\,a)$$

Die Werte, welche aus dieser Formel sich ergeben, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle für die elektromotorische Kraft des WESTONschen Normalelements bei verschiedenen Temperaturen.

Temp.	EMK.	Temp.	EMK.
10° C	1,01860	18° C	1,01838
11	58	19	34
12	56	20	30
13	54	21	26
14	51	22	22
15	48	23	17
16	45	24	12
17	41	25	06

Aus der obigen Formel folgt auch ein Wert für das Element, welches mit bei 4° C gesättigter Lösung von Kadmiumsulfat gefüllt ist, da ja bei dieser Temperatur auch die Lösung dieses Elements gesättigt ist. Für 4° C ergibt obige Formel den Wert 1,0187 Volt. Der Durchschnitt der von der Weston-Co. eingesandten Elemente besitzt gleichfalls eine elektromotorische Kraft von 1,0187, bezogen auf den jetzt für das normale Element angenommenen Wert. Da das Element mit ungesättigter Lösung einen verschwindend kleinen Temperatur-

---

[1]) W. JAEGER u. R. WACHSMUTH, Elektrot. Ztschr. **15**. 507. 1894 u. Wied. Ann. **59**. 575. 1896. — W. JAEGER u. K. KAHLE, Ztschr. f. Instrk. **18**. 161. 1898 u. Wied. Ann. **65**. 926. 1898.

[2]) Vgl. International Conference on Electrical Units and Standards, 1908, Bericht über den internationalen Kongreß in London (London, Darling & Son, Ltd. 1909), sowie F. WOLFF, Bull. of the Bur. of Standards **5**. 309. 1908.

koeffizienten besitzt, so ist also für die elektromotorische Kraft des Elements bei allen in Betracht kommenden Temperaturen die Zahl

1,0187 int. Volt

anzunehmen. (Vor dem 1. Januar 1911 galt hierfür die Zahl 1,0190.)

Durch Austausch von Elementen zwischen den Staatslaboratorien der verschiedenen Länder bzw. durch Elemente, welche von einem Institut zum andern gesandt und mit den einzelnen Spannungseinheiten verglichen werden, wird jetzt die auf das Normalelement gegründete Einheit international auf fast ein Hunderttausendstel festgehalten, so daß die Grundlagen der elektrischen Messungen in allen Ländern eine hohe Übereinstimmung besitzen.

Die Vergleichung von Normalelementen geschieht nach den früher (p. 215) angegebenen Methoden mit Hilfe des Kompensationsapparates.

5. Normale für die Kapazität und Selbstinduktion. Außer den Normalen für die elektrischen Grundeinheiten braucht man auch für einige abgeleitete elektrische Einheiten Normale, welche zur Erleichterung der Messung dienen. Für die elektrische Leistung und Arbeit (Watt und Wattsekunde) sind Einheiten nicht herstellbar, dagegen sind solche für die hauptsächlich bei Wechselstrommessungen in Betracht kommenden Einheiten der Kapazität (Farad) und Selbstinduktion (Henry) in letzter Zeit mehrfach angefertigt worden.

Im folgenden soll kurz die Herstellung und Ausmessung dieser Normale — des Normalkondensators und des Normals für Selbstinduktion — beschrieben werden,

a) Normalkondensator. Als Normalkondensatoren können nur sogenannte Luftkondensatoren in Betracht kommen, d. h. Kondensatoren, bei denen als Dielektrikum die Luft oder allgemein ein Gas dient, da bei anderen Dielektriken, wie Glimmer, Papier usw. bei Wechselstrom Energieverluste in dem Kondensator auftreten, indem die Elektrizität in diese Materialien eindringt. Die Luftkondensatoren haben allerdings den Nachteil, daß sie wegen der sehr kleinen Dielektrizitätskonstante der Gase eine verhältnismäßig geringe Kapazität besitzen und daß daher Normalkondensatoren von kleiner Kapazität schon große Dimensionen annehmen und schwer transportabel werden.

Die Kapazität K (in Farad) des Kondensators, multipliziert mit der Spannung E (in Volt), auf welche er geladen ist, liefert die in ihm befindliche Elektrizitätsmenge Q (in Coulomb) (vgl. p. 282).

Meist wird jedoch die Kapazität der Kondensatoren in dem millionsten Teil der Einheit, in Mikrofarad angegeben, weil das Farad einen unbequem großen Wert hat.

Normal-Luftkondensator. Die Kapazität eines Kondensators ist proportional der Dielektrizitätskonstante des zwischen den Platten desselben befindlichen Materials und wächst mit der Verringerung des Plattenabstandes sowie mit der Vergrößerung der Oberfläche der Platten.

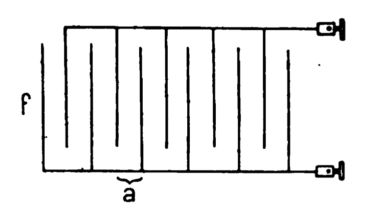
Ein Luftkondensator besteht entweder aus mehreren ineinander geschobenen Metallröhren (Zylinderkondensator) oder einer Anzahl übereinander geschichteter ebener Platten (Plattenkondensator). Die Kapazität eines einzelnen Elements des Kondensators von der Oberfläche f ist, da die Dielektrizitätskonstante der Luft gleich Eins zu setzen ist, für einen Abstand a der Flächen, in beiden Fällen angenähert:

$$K = \frac{f}{4\pi a} \quad . \tag{15}$$

Genau läßt sich die Kapazität eines solchen Kondensators aus den Abmessungen nicht berechnen; sie muß vielmehr in irgendeiner Weise auf die

anderen elektrischen Grundeinheiten durch elektrische Messung zurückgeführt werden.

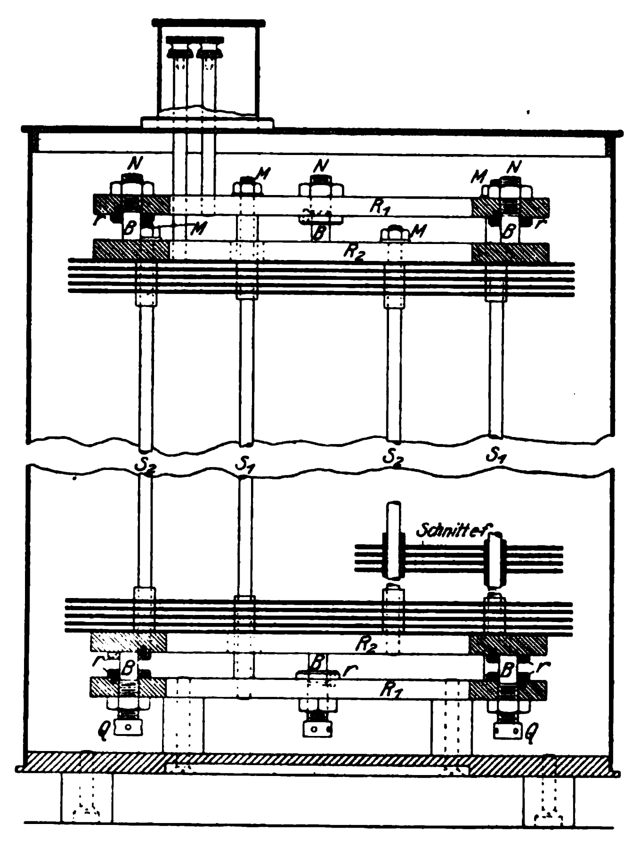
Die einzelnen Elemente, welche die Belegungen des Kondensators bilden, werden in der aus Figur 248 ersichtlichen Weise miteinander verbunden; je zwei aufeinanderfolgende Elemente müssen voneinander isoliert sein. Bei den Metallteilen müssen alle Spitzen, sowie scharfe Ecken und Kanten vermieden werden, weil sonst durch Ausströmen der Elektrizität die Messungen gefälscht werden. Die zur Isolation der beiden Plattenserien notwendigen kleinen Isolationskörper dürfen die einzelnen Elemente nur an einer möglichst kleinen Oberfläche berühren, da sonst die erwähnten Übelstände anderer Dielektrika, welche hier vermieden werden sollen, wieder auftreten.



Figur 248.

Zylinderkondensatoren. Von Glazebrook[1]) ist ein von Muirhead konstruierter Luftkondensator von 0,021 Mikrofarad (MF.) beschrieben worden, bei dem der Abstand zweier Zylinder 2,4 mm, die Wandstärke der einzelnen Rohre 1 mm beträgt. Das äußerste Rohr hat bei einer Höhe von ca. 84 cm einen Durchmesser von 15 cm. Neuerdings ist von Giebe in der Reichsanstalt ein ähnlicher Kondensator mit einer Kapazität von 0,01 MF. gebaut worden[2]), der aus sieben Rohren von 1 mm Wandstärke und 50 cm Höhe besteht, bei einem mittleren Flächenabstand von nur 1 mm.

Der Durchmesser des äußersten Rohres beträgt 14 cm. Die Lage der Rohre wird dadurch fixiert, daß jedes der beiden, die Belegungen bildenden Rohrsysteme oben und unten durch drei Kämme aus Hartgummi gehalten wird. An den Stellen, wo die Rohre der einen Belegung gehalten werden, sind die Rohre der anderen Belegung entsprechend ausgeschnitten. Um den Einfluß der Umgebung auf die Kapazität des Kondensators zu beseitigen, ist der Apparat noch von einem Metallmantel umgeben, der mit einer Belegung in Verbindung steht.



Figur 249.



[1]) R. Glazebrook, Rep. of the Brit. Ass. Leeds 1890. 102 u. Electrician **25**. 616. 1890.
[2]) E. Giebe, Ztschr. f. Instrk. **29**. 269 u. 301. 1909.



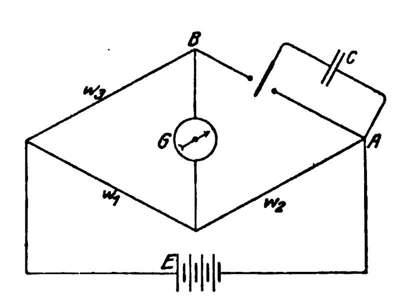
Plattenkondensator. Zur Erreichung größerer Kapazität sind die Plattenkondensatoren geeigneter, als die zylinderförmigen.

Ein solcher Kondensator ist von Lord KELVIN konstruiert worden.[1]) Die Belegungen dieses Kondensators bestehen aus zwei Plattensystemen, die um 45° gegeneinander verdreht sind. Die Seitenlänge der quadratischen Platten beträgt 10 cm, der Luftabstand 3 mm; die 22 bzw. 23 Platten jedes Systems werden von je vier Säulen getragen. Das eine System wird durch drei Glasfüße gehalten, die durch Schrauben justiert werden können.

Die von GIEBE (l. c.) nach dem gleichen Prinzip neuerdings konstruierten Kondensatoren haben kreisförmige Platten von 20 cm Durchmesser (Figur 249); die Säulen gehen durch Löcher der Platten hindurch. Die aus Mangnalium, einer Aluminiumlegierung von geringem spezifischen Gewicht, bestehenden Platten haben eine Dicke von 1 mm und einen Abstand von gleichfalls 1 mm und sind durch Bernsteinstücke isoliert.

Ein Kondensator dieser Art mit 107 Platten hat eine Kapazität von 0,03 MF. bei einem Gewicht von 19 kg.

Auch im Bureau of Standards in Washington sind von ROSA u. a.[2]) ähnliche Kondensatoren hergestellt und ausgemessen worden.



Figur 250.

Ausmessung der Kondensatoren. Die Messung der Kapazität von Kondensatoren erfolgt am genauesten nach der von MAXWELL[3]) angegebenen Methode, nach welcher der Kondensator in rascher Folge geladen und entladen wird. Man erhält dadurch einen dauernden Ausschlag des Galvanometers G (Figur 250), den man durch eine bekannte Spannung kompensieren kann. Die Kapazität wird dann berechnet als ein Verhältnis von Widerständen, multipliziert mit $1/N$, wenn N die Zahl der Ladungen in der Sekunde bedeutet. Die hierzu benutzte Schaltung ist aus Figur 250 zu ersehen, in welcher E eine Batterie, G das Galvanometer, c den zu messenden Kondensator bedeutet und w_1, w_2, w_3 Widerstände, die in einer WHEATSTONEschen Brücke angeordnet sind. Der Kondensator von der Kapazität C verhält sich wie ein Widerstand von der Größe (vgl. p. 319):

$$R = \frac{1}{N C} \quad . \tag{16}$$

Da im Schließungskreis des Kondensators noch der Widerstand der Verzweigung liegt, so muß auch noch der Widerstand g des Galvanometers und e der Batterie als Korrektion berücksichtigt werden. Die genaue Formel zur Berechnung der Kapazität unter Berücksichtigung dieser Widerstände ist von J. J. THOMSON[4]) angegeben worden. Danach ist:

$$C = \frac{1}{N} \cdot \frac{w_1}{w_2 w_3} \cdot F \quad , \tag{17}$$

---

[1]) Lord KELVIN, Proc. Roy. Soc. London 52. 6. 1892/93.

[2]) E. B. ROSA u. F. W. GROVER, Bull. Bureau of Standards 1. 153. 1904. — F. W. GROVER, ib. 3. 371. 1907. — E. B. ROSA und N. E. DORSEY, ib. 3. 605. 1907.

[3]) CL. MAXWELL, Electric. II. 15. 776.

[4]) J. J. THOMSON, Phil. Trans Roy. Soc. London 174. 707. 1883.

wo F ein wenig von 1 verschiedenes Korrektionsglied darstellt. Der genaue Ausdruck für F lautet:

$$F = \frac{1 - \dfrac{w_1^2}{(w_1 + w_2 + e)(w_1 + w_3 + g)}}{\left[1 + \dfrac{w_1 e}{w_3(w_1 + w_2 + e)}\right]\left[1 + \dfrac{w_1 g}{w_3(w_1 + w_3 + g)}\right]} . \tag{18}$$

Um das Korrektionsglied möglichst nahe gleich Eins zu machen, wählt man ein Galvanometer von kleinem Widerstand und macht w_1 klein gegen $1/(NC)$, ferner w_2 erheblich größer als w_1, d. h. man arbeitet mit einem Brückenverhältnis w_1/w_2 von 1:10 oder 1:100.

Ein Vorteil der MAXWELLschen Methode besteht auch darin, daß, wie zuerst DIESSELHORST[1]) allgemein nachgewiesen hat, die geringe, aber stets vorhandene Kapazität und Selbstinduktion in den Widerständen w_1, w_2, w_3 und den anderen Teilen der Brücke ohne Einfluß auf das Resultat der Messung sind. In welcher Weise bei genauen Messungen die unvollständige Aufladung des Kondensators, die unvollkommene Isolation desselben, sowie diejenige des zur periodischen Ladung und Entladung dienenden Unterbrechers zu berücksichtigen sind, ist z. B. aus der zitierten Abhandlung von GIEBE zu ersehen.[2])

Eine hohe Meßgenauigkeit für die Kapazität eines Kondensators ist auch von ROSA, GROVER und DORSEY im Bureau of Standards in Washington erreicht worden.[3])

Die Meßgenauigkeit hängt sehr wesentlich von der Konstanz der periodischen Aufladung ab. Man verwandte zu diesem Zweck früher häufig Saiten- oder Stimmgabelunterbrecher[4]), während man neuerdings statt dieser Einrichtungen mit Vorteil rotierende Unterbrecher benutzt.[5]) Ein sehr vollkommener Apparat dieser Art, der mit einem Elektromotor direkt gekuppelt ist, ist von GIEBE (l. c.) konstruiert worden. Dieser ist mit einem Tourenregler besonderer Konstruktion versehen, so daß die Tourenzahl außerordentlich konstant gehalten werden kann. Die Frequenzschwankungen betragen während der Meßdauer im allgemeinen nur einige Hunderttausendstel. Wegen der weiteren Einzelheiten sei auf die Abhandlung selbst verwiesen.

Die Kapazität eines Kondensators läßt sich also bei Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln annähernd mit der gleichen Genauigkeit ausführen, wie die Normalwiderstände selbst durch die gesetzliche Definition hergestellt und die dadurch gewonnene Einheit festgehalten werden kann. Man erhält dann die Kapazität auch in internationalen Einheiten; zur Zurückführung dieses Wertes auf die absoluten Einheiten muß der Wert des internationalen Ohms in absoluten Einheiten erst genauer bekannt sein.

Zu beachten ist noch, daß die Luftkondensatoren auch einen Temperaturkoeffizienten besitzen, der ebenfalls von GIEBE für die von ihm konstruierten Kondensatoren gemessen worden ist. Für einen derselben fand sich bei 18° C eine Zunahme der Kapazität von ca. drei Hunderttausendstel pro Grad. Die zeitliche Konstanz scheint bei den Plattenkondensatoren erheblich besser zu sein, als bei den Zylinderkondensatoren.

Inwieweit die Luftkondensatoren, bei denen ja auch in geringem Grade feste Dielektrika zur Isolation der Teile voneinander zur Verwendung kommen

[1]) H. DIESSELHORST, Ann. d. Phys. **19**. 382. 1906.

[2]) E. GIEBE, l. c. p. 315.

[3]) E. B. ROSA u. W. GROVER, Bull. of the Bureau of Standards **1**. 153. 1905. — E. B. ROSA u. N. E. DORSEY, Bull. of the Bureau of Standards **3**. 433. 1907.

[4]) Vgl. z. B. DITTENBERGER u. GRÜNEISEN, Ztschr. f. Instrk. **21**. 111. 1901.

[5]) W. JAEGER u. F. KURLBAUM, Ztschr. f. Instrk. **26**. 325. 1906.



müssen, dadurch von der Frequenz der Wechselströme abhängen, ist noch nicht genau festgestellt worden. Groß scheint der Einfluß der Frequenz, welcher bei Glimmer- und Papierkondensatoren sehr erheblich ist, bei den Luftkondensatoren jedenfalls nicht zu sein.

b) Normale für Selbstinduktion. Normale für Selbstinduktion dienen nur für Messungen mit Wechselstrom. Damit bei höheren Frequenzen dieses Stromes beim Messen keine Fehler infolge der Verdrängung von Stromlinien entstehen (Skineffekt), müssen die Normalrollen aus sehr dünnem Draht bestehen; bei größerem Drahtquerschnitt muß derselbe unterteilt sein, d. h. es müssen Litzen aus dünnen, voneinander isolierten Drähten angewendet werden (DOLEZALEK u. a.[1]) Bei genauen Messungen von Spulen ist auch, wie DOLEZALEK nachgewiesen hat, die Kapazität der Wickelungen zu berücksichtigen. Normalspulen dieser Art mit Angabe der Kapazität werden z. B. von Siemens & Halske geliefert.

Aber auch diese Normalrollen zeigen, wie von GIEBE[2]) nachgewiesen worden ist, bei hohen Frequenzen (2000—5000) ein Anwachsen des Widerstandes der Spulen, auch wenn sie mit einer aus vielen dünnen Drähten bestehenden Drahtlitze bewickelt sind. Dagegen haben Normalspulen, bei denen die Litze auf Marmorkerne gewickelt ist, diesen Fehler in bedeutend geringerem Maße gezeigt. Die Litze wird vorteilhaft aus sogenannten „Acetatdrähten“ von ca. 0,1 mm Durchmesser gebildet. (Drähte, die mit einer sehr dünnen Acetatschicht überzogen sind und eine sehr gute Isolation besitzen.)

Die absolute Ausmessung der Normalrollen für die Selbstinduktion kann entweder durch Vergleichung mit einem Luftkondensator von bekannter Kapazität in der WHEATSTONEschen Brücke mittelst Wechselstromes erfolgen oder kann auch direkt durch geometrische Ausmessung absolut ausgeführt werden, wobei der zu bestimmende Wert wiederum im wesentlichen durch Widerstände ausgedrückt wird.

Zum Verständnis der Messungen, welche in das Gebiet des Wechselstromes gehören (vgl. Bd. IV dieses Handbuchs), sei bemerkt, daß die Selbstinduktion ähnlich wie ein Widerstand oder eine elektromotorische Gegenkraft wirkt. Eine Spule von dem OHMschen Widerstand r und der Selbstinduktion L verhält sich beim Durchgang von Wechselstrom wie ein Widerstand größeren Betrages, als dem OHMschen Widerstand entspricht, auch wenn der Skineffekt ausgeschlossen ist. Die scheinbare Vergrößerung des Widerstandes hängt von der Frequenz des Stromes ab.

Die Spannung E an den Enden einer solchen Spule ist durch folgende Gleichung gegeben, wenn J den mit der Zeit t veränderlichen Strom bedeutet:

$$E = rJ + L\frac{\partial J}{\partial t} \quad . \tag{19}$$

Hat der Strom J einen sinusförmigen Verlauf und bedeutet $p/2\pi$ die Anzahl Perioden in der Sekunde, J_0 die Maximal-Amplitude, ist also J von der Form:

$$J = J_0 e^{ipt}\text{[3]}) ; \qquad (i = \sqrt{-1}) \quad , \tag{20}$$

[1]) F. DOLEZALEK, Ann. d. Phys. 12. 1142. 1903. — M. WIEN, Ann. d. Phys. 14. 1. 1904. — A. SOMMERFELD, Ann. d. Phys. 15. 673. 1904; 24. 609. 1907. — H. HAUSRATH, Ztschr. f. Instrk. 27. 302. 1907.

[2]) E. GIEBE, Ztschr. f. Instrk. 27. 153. 1907.

[3]) Es ist $e^{ipt} = \cos pt + i \sin pt$; die Rechnung mit komplexen Größen ist einfacher als diejenige mit trigonometrischen. Durch Trennung der reellen und imaginären Ausdrücke erhält man getrennte Gleichungen für die trigonometrischen Funktionen (siehe P. STEINMETZ, Elektrot. Ztschr. 14. 597. 1893).

so erhält man:

$$E = (r + ipL) \cdot J \quad . \tag{21}$$

Den scheinbaren, der betreffenden Periodenzahl entsprechenden Widerstand $r + ipL$ nennt man den Operator; er vertritt die Stelle des OHMschen Widerstandes bei Gleichstrom (r). Der scheinbare Widerstand (die Impedanz) ist dann gleich $\sqrt{r^2 + p^2 L^2}$.

In analoger Weise erhält man einen Widerstandsoperator, wenn eine Kapazität K in den Stromkreis geschaltet ist. Die Entladung des auf die Spannung E geladenen Kondensators ruft einen Strom J hervor, der mit der Spannung durch die Gleichung:

$$J = K \frac{\partial E}{\partial t} \tag{22}$$

verbunden ist; hieraus folgt, wenn E wieder die angegebene Form hat:

$$E = \frac{J}{ipK} \quad . \tag{23}$$

Der Widerstandsoperator ist also hier gegeben durch:

$$\frac{1}{ipK} \quad . \tag{24}$$

Bei einer Stromverzweigung treten nun diese Widerstandsoperatoren an die Stelle der OHMschen Widerstände. In einer WHEATSTONEschen Brücke, in welcher also die vier Brückenzweige mit den OHMschen Widerständen r_1, r_2, r_3, r_4 bei Gleichstrom die Bedingung erfüllen:

$$r_1 r_4 = r_2 r_3 \quad ,$$

gilt demnach bei Wechselstrom, wenn die den einzelnen Zweigen entsprechenden Operatoren mit o_1, o_2, o_3, o_4 bezeichnet werden:

$$o_1 \cdot o_4 = o_2 \cdot o_3 \quad .$$

Die absolute Messung einer Selbstinduktion erfolgt am besten durch Vergleichung derselben mit einer bekannten Kapazität, welche auf die früher angegebene Weise absolut gemessen worden ist.

Kapazität und Selbstinduktion können in demselben Zweige der Brücke in Serie oder die Kapazität kann in einem anderen Zweige der Brücke einem induktionslosen Widerstand parallel geschaltet sein.

Im ersteren Falle erhält man, wenn L und K im Zweige 1 in Serie geschaltet sind, als Gleichung der Operatoren:

$$\left(r_1 + ipL + \frac{1}{ipK}\right) \cdot r_4 = r_2 r_3 \quad , \tag{25}$$

und daraus:

$$r_1 : r_2 = r_3 : r_4 \tag{26}$$

und

$$p^2 = \frac{1}{LK} \quad .$$

Befindet sich dagegen die Selbstinduktion L im Zweige 1, der den Widerstand r_1 hat, die Kapazität parallel zu dem Widerstande r_4 des Zweiges 4, während die Zweige 2 und 3 induktions- und kapazitätslos sind und die Widerstände r_2, r_3 haben, so gilt für die Operatoren die Beziehung:

$$(r_1 + ipL) : r_2 = r_3 : \frac{r_4 \frac{1}{ipK}}{r_4 + \frac{1}{ipK}} \quad . \tag{27}$$

Hieraus folgt durch Trennung der reellen und imaginären Teile:

$$r_1 : r_2 = r_3 : r_4$$

und

$$\frac{L}{K} = r_2 r_3 \quad . \tag{28}$$

Diese von Maxwell angegebene Methode ist von Anderson[1]) verbessert worden. Zur Ausführung der Messung ist möglichst reiner Sinusstrom erforderlich. Näheres hierüber vgl. bei den Wechselstrommessungen Bd. IV dieses Handbuchs, sowie in den angeführten Veröffentlichungen und in E. Orlich „Kapazität und Induktivität“, Vieweg & Sohn, 1909.

D. Absolute Messungen.

Die in den vorigen Abschnitten B und C angegebenen Werte für die empirischen Maße, welche das Ohm und Ampere darstellen, sind gegründet auf absolute Messungen, mittelst welcher die Angaben dieser empirischen Maße auf die Einheiten des absoluten elektrischen Maßsystemes, in letzter Linie also auf die Einheiten für Maße, Länge und Zeit zurückgeführt worden sind. Da diese Messungen naturgemäß mit bestimmten Fehlern behaftet sind, so bestehen kleine Unterschiede zwischen den auf den empirischen internationalen Einheiten beruhenden Werten und den sogenannten absoluten Werten (vgl. p. 288). Doch lassen sich zurzeit diese Unterschiede noch nicht mit Sicherheit angeben. Erst neuerdings, nachdem die empirischen Maße durch das Zusammenarbeiten der Staatslaboratorien in den verschiedenen Ländern auf eine sichere internationale Basis gestellt worden sind, ist es möglich, auch die Werte dieser Einheiten jetzt genauer in absolutem Maße zu bestimmen, so daß man wohl in absehbarer Zeit die gewünschte Beziehung mit erheblicher Genauigkeit wird angeben können.

Im folgenden sollen die wichtigsten absoluten Messungen von Widerständen und Stromstärken bzw. Normalelementen besprochen werden.

1. Absolute Widerstandsmessungen, Ohmbestimmung. Der für das internationale Ohm angenommene Wert von 1,063 Siemenseinheiten (vgl. p. 287), welcher zunächst in Chicago 1893 festgesetzt und später in London 1908 bestätigt worden war, basiert im wesentlichen auf der von Dorn[2]) gegebenen Zusammenstellung der damals vorliegenden Ohmbestimmungen. Dorn fand nach kritischer Sichtung sowohl der vorliegenden Herstellungen von Ohmnormalen wie der damit ausgeführten absoluten Messungen als wahrscheinlichsten

[1]) A. Anderson, Phil. Mag. **31**. 329. 1891.

[2]) E. Dorn, Wiss. Abhandl. der Phys.-Techn. Reichsanstalt **2**. 257. 1895 und „Vorschläge zu gesetzlichen Bestimmungen über elektr. Maßeinheiten, entworfen durch das Kuratorium der Phys.-Techn. Reichsanstalt, nebst kritischem Bericht über den wahrscheinlichen Wert des Ohm nach den bisherigen Messungen“. J. Springer, Berlin 1893. Frühere kritische Zusammenstellungen finden sich bei Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **14**. 329. 1882 und G. Wiedemann, Elektrot. Ztschr. **3**. 260. 1882.

Wert die Zahl **1,0628**, welche also dem international angenommenen Wert bis auf zwei Zehntausendstel nahe kommt. Einige der ausgeführten Messungen wurden bei der Bildung des Mittelwertes ausgeschlossen, da die Fehlerquellen zu groß waren und nachträglich nicht berücksichtigt werden konnten, andere erhielten nur halbes Gewicht. Die von DORN besprochenen Messungen sind nach sechs Methoden ausgeführt, wobei die verschiedenen Beobachter noch verschiedene Variationen der Methoden benutzten. Den wahrscheinlichen Fehler des von ihm abgeleiteten Wertes gibt DORN zu etwa 2,5 Zehntausendstel an; eine größere Genauigkeit kann diesem Wert schon deshalb nicht zuerteilt werden, weil bereits die zur Messung benutzten empirischen Einheiten meist um einen solchen Betrag unsicher waren.

Nachdem diese letzteren international auf nahe ein Hunderttausendstel sichergestellt sind, lohnt es sich, auch die absoluten Messungen genauer auszuführen. Solange aber die empirischen Einheiten noch unsicher sind, ist auch die genaueste absolute Messung wertlos, weil der dadurch bestimmte Wert nicht festgehalten werden kann.

Die von DORN aufgezählten Methoden sind die folgenden (vgl. auch KOHLRAUSCHS Lehrbuch, § 116):

1. Dämpfung eines schwingenden Magnets nach WEBER (3te Methode),
2. Induktionsstöße mit dem Erdinduktor nach WEBER (1te Methode),
3. Methode von LORENZ,
4. Methode von KIRCHHOFF,
5. WEBERS rotierende Rolle,
6. Methode von LIPPMANN.

Wegen der Einzelheiten muß auf die Abhandlung von DORN selbst verwiesen werden, an dieser Stelle kann nur eine kurze Übersicht der Messungen gegeben werden.

1. Dämpfung eines schwingenden Magnets. Diese von WILD (1884)[1], F. KOHLRAUSCH (1886 und 1887)[2]) und von DORN (1889)[3]) benutzte, als dritte WEBERsche bezeichnete Methode beruht auf den bereits früher mitgeteilten Gesetzen gedämpfter Schwingungen.

Wenn eine Magnetnadel innerhalb einer Spule schwingt, so berechnet sich der Widerstand R des Gesamtschließungskreises nach der Formel:

$$R = \frac{\pi}{4\tau} G^2 \frac{M}{H} \frac{\sqrt{\pi^2 + \Lambda^2}}{\Lambda}, \tag{29}$$

in welcher wie früher G die Galvanometerkonstante, M das magnetische Moment des schwingenden Magnets, H die Horizontalintensität des Erdmagnetismus, τ die (halbe) Schwingungsdauer und Λ das logarithmische Dekrement der Schwingungen bedeutet.

An diesem Wert sind noch verschiedene Korrektionen anzubringen, die herrühren von der Torsion des Aufhängefadens, der Selbstinduktion, der Abhängigkeit der Größen G und Λ von der Amplitude, der Luftdämpfung, dem induzierten Magnetismus (Längs- und Quermoment), von magnetischen Lokaleinflüssen und von der Veränderlichkeit einiger Größen mit der Temperatur.

Man mißt die Dämpfung des Magnets, wenn der Stromkreis des Galvanometers durch den Widerstand R geschlossen ist; die Dämpfung muß erheblich sein, da sie ein Maß für den Absolutwert dieses Widerstandes bildet. Die

[1]) H. WILD, Wied. Ann. **23**. 665. 1884.
[2]) F. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. **35**. 710 u. 745. 1888; Abhdl. d. Bayr. Akad. **16**. 1888.
[3]) E. DORN, Wied. Ann. **17**. 773. 1882; **36**. 22 u. 398. 1889.

Spulen müssen deshalb den Magnet nahe umschließen, so daß die Berechnung der Wirkung ungenau wird.

Die Bestimmung von G wird nach DORN daher zweckmäßig nicht durch Berechnung der Galvanometerwindungen, sondern durch Vergleichung mit einer sorgfältig ausgemessenen Tangentenbussole vorgenommen, hängt also in letzter Linie von der Genauigkeit ab, mit welcher man diese ausmessen kann. Man muß dann den durch die Tangentenbussole geschickten Strom verzweigen und sendet nur einen Teil desselben durch das Galvanometer. Daher muß noch ein Widerstandsverhältnis bestimmt werden. Die im Magnet induzierten Ströme sind unwahrnehmbar klein; erhebliche Fehler können aber durch den Eisengehalt der Galvanometerrollen entstehen, wobei besonders die Hysteresis des Eisens eine Rolle spielt. Der von WILD gemessene Wert ist aus diesem Grunde um etwa 1 Promille zu klein. Von den beiden anderen Beobachtern sind diese Fehlerquellen vermieden worden, doch ist die erste von F. KOHLRAUSCH (1886) ausgeführte Messungsreihe aus anderen Gründen ungenau, so daß sie DORN ganz verwirft. Als korrigierten Wert für die zweite Reihe gibt DORN die Zahl 1,06271 an.[1]) DORN selbst stellte drei Beobachtungsserien an, bei denen eine Tangentenbussole von 50 cm Durchmesser benutzt wurde. Die Mittelwerte der drei Reihen sind nahe identisch, das Mittel ist 1,06245. Andere nach dieser Methode ausgeführte Messungen (DORN 1882, F. KOHLRAUSCH 1874, H. F. WEBER 1877 und BAILLE 1884) hält DORN für zu unsicher und unterzieht sie deshalb keiner näheren Kritik.

2. Induktionsstöße mit dem Erdinduktor (WEBERS Methode I). Durch Drehen eines Erdinduktors werden Ströme erzeugt, welche mit einem Galvanometer von großen Dimensionen gemessen werden. Zu diesem Zwecke haben W. WEBER und ZÖLLNER große Apparate herstellen lassen und vorläufige Versuche angestellt, während die definitiven Beobachtungen von G. WIEDEMANN ausgeführt worden sind. Die Winkelgeschwindigkeit, welche dem Galvanometermagnet durch einmaliges Umlegen des Induktors erteilt wird, mißt man mittelst einer Multiplikationsmethode, indem man dem Magnet immer, wenn er die Ruhelage passiert, einen Induktionsstoß erteilt, der im Sinne des folgenden Ausschlags wirkt.

Der Widerstand R ergibt sich aus der Formel:

$$R = 2\pi^2 \frac{H_i}{H_g} \cdot \frac{F G_0 \beta}{T_g^2 (1 + \zeta) \gamma}, \tag{30}$$

in welcher H_i, H_g die Horizontalintensitäten des Erdfeldes am Orte des Induktors und des Galvanometers bedeuten (Verhältnis beider bestimmt mittelst des Lokalvariometers), F die Windungsfläche des Erdinduktors, G_0 die Feldintensität des Galvanometers für den Strom 1, T_g die Schwingungsdauer des Magnets am Orte des Galvanometers, ζ das Torsionsverhältnis des Magnets, β ein durch die Nadellänge bedingter Korrektionsfaktor und γ die Winkelgeschwindigkeit, welche der Galvanometernadel erteilt wird. Da der Erdinduktor wegen seiner großen Masse nicht in verschwindend kleiner Zeit umgelegt werden kann, sondern da ca. 2 Sekunden dazu erforderlich sind, so muß noch eine von DORN angegebene Korrektion angebracht werden. Die Winkelgeschwindigkeit ist aus den verschiedenen Ausschlägen unter Berücksichtigung der Dämpfungserscheinungen zu berechnen (vgl. WIEDEMANN bzw. DORN).

Die Messungen von WIEDEMANN zeigen so erhebliche Fehlerquellen (be-

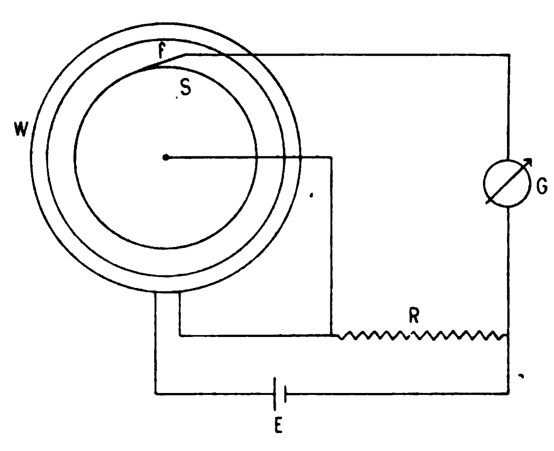
[1]) Die Zahlen sind der späteren Abhandlung von DORN in den Wiss. Abh. d. Reichsanstalt (1895) entnommen und weichen zum Teil von denen der früheren Veröffentlichung (1893) etwas ab.

sonders scheint der Polabstand des Magneten viel zu klein angenommen zu sein), daß DORN den betreffenden Wert überhaupt nicht berücksichtigt.

Auch von MASCART, DE NERVILLE und BENOIT wurde 1884 eine Bestimmung des absoluten Ohm nach dieser Methode vorgenommen, wobei aber nicht die Anfangsgeschwindigkeit der Nadel, sondern der durch das erste Umlegen des Erdinduktors bewirkte Galvanometerausschlag gemessen wurde. Sie benutzten hierzu fünf verschiedene Rollen; doch sind die Publikationen sehr unvollständig, so daß nachträgliche Korrektionsrechnungen kaum angebracht werden können. Die äußersten Werte gehen um 0,6% auseinander. Die von denselben Beobachtern nach KIRCHHOFFS Methode ausgeführten Messungen siehe p. 326.

8. Methode von LORENZ. Diese Methode[1]) wurde von RAYLEIGH als die beste zum Zweck der Ohmbestimmung erklärt, eine Ansicht, welche indessen von DORN nicht ganz geteilt wird. Ein Vorzug der Methode besteht darin, daß die Verhältnisse stationär bleiben und daß keine Stromschwankungen vorkommen.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß eine kreisförmige Metallscheibe S in einem von einer stromdurchflossenen Spule W gebildeten magnetischen Feld rotiert (Figur 251). Die Drehungsachse der Scheibe fällt mit der Spulenachse zusammen; durch die Drehung der Scheibe wird in axialer Richtung eine elektromotorische Kraft induziert, welche durch eine andere Spannung mittelst des Galvanometers G kompensiert wird. Diese zweite Spannung wird von demselben Strome geliefert, der die Spule W sowie einen Widerstand R durchfließt; daher sind Schwankungen dieses Stromes ohne Einfluß auf die Einstellung des Galvanometers. Besitzt die Spule n Windungen pro Zentimeter und macht die Scheibe S, deren Radius r sei, N Umdrehungen in der Sekunde, so ist das in der Spule durch den Strom i erzeugte Feld gleich $4n\pi i$ und die in der Scheibe induzierte elektromotorische Kraft gleich $4\pi^2 n N r^2 i$, während die Spannung an den Enden des Widerstandes gleich Ri ist. Man erhält daher:



Figur 251.

$$R = 4\pi^2 n N r^2 \quad . \tag{31}$$

Natürlich kann der Strom zwischen Spule und Widerstand auch in bekanntem Verhältnisse verzweigt werden. Da die Spule nicht unendlich lang ist, muß eine entsprechende Korrektion angebracht werden. Eine Schwierigkeit besteht darin, den Durchmesser der rotierenden Scheibe genau zu bestimmen, da derselbe meist von geringem Betrage ist. Auch die Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Scheibe muß für den Zeitpunkt der Kompensation genau bekannt sein, was bei den nach dieser Methode ausgeführten Messungen nicht immer ausreichend der Fall war.

Die LORENZsche Methode wurde zur absoluten Widerstandsmessung benutzt von LORENZ selbst, sowie von RAYLEIGH und SIDGWICK, von ROWLAND, KIMBELL und DUNCAN, von DUNCAN, WILKES und HUTCHINSON, von JONES und neuerdings von AYRTON und JONES.

[1]) L. LORENZ, Pogg. Ann. 149. 251. 1873.

Die Untersuchungen von LORENZ selbst hält DORN nicht für ausreichend zuverlässig. Die ältere Arbeit diente nur dazu, die Methode auszuprobieren, bei der neueren im Jahre 1885 mit größeren Hilfsmitteln ausgeführten Messung ist es besonders die mangelhafte Isolation, welche das Ergebnis der Messung unsicher erscheinen läßt. Der Durchmesser der Scheibe betrug etwa 30 cm. Die Messungen lieferten den Wert 1,0710 bzw. 1,05914.

Bei der von RAYLEIGH und SIGWICK[1]) im Jahre 1883 vorgenommenen Messung durchlief der Strom zwei Rollen von nahezu quadratischem Windungsquerschnitt und einem mittleren Radius von 25,8 cm. Der Scheibendurchmesser betrug 31 cm; er durfte nicht größer gewählt werden, weil sonst ein Fehler im Rollendurchmesser einen zu großen Einfluß auf den Induktionskoeffizient gewinnt. Bei den beiden ersten Beobachtungsreihen wurden die Rollen nahe aneinander gebracht, bei einer dritten Reihe dagegen wurde der Abstand derselben derart gewählt, daß der Induktionskoeffizient nicht wesentlich vom Rollendurchmesser beeinflußt wird. Weitere Fehler wurden dadurch eliminiert, daß bei einer Wiederholung der Messung die Rollen gewendet wurden. Die drei Reihen stimmten nahe überein. Die Berechnung des Induktionskoeffizienten, welche RAYLEIGH nach einer Formel von PURKISS ausgeführt hatte, kontrollierte DORN in anderer Weise und fand, daß noch eine kleine Korrektion dafür anzubringen sei.

Die Isolation ist bei diesen Messungen sorgfältig berücksichtigt worden, was durch die Übereinstimmung der Werte bestätigt wird, die bei verschiedener Rotationsrichtung der Scheibe erhalten worden sind.

Als Vergleichswiderstände verwandte RAYLEIGH Drahtwiderstände (in B.A.U.); zur Umrechnung auf die Quecksilbereinheit benutzte er die Beziehung:

1 Hg-Einheit = 0,95412 B.A.U.,

welche aber recht unsicher ist. Außerdem sind eventuell auch Fehler durch die Erwärmung der Vergleichswiderstände bei Stromdurchgang und wegen des in der Scheibe induzierten Magnetismus vorhanden.

Als wahrscheinlichen Wert leitet DORN aus den Messungen den Wert 1,06291 bzw. 1,06255 ab.

Die Hauptunsicherheit besteht hier darin, daß die Beziehung der B.A.U. zu der Quecksilbereinheit zu verschiedenen Zeiten sehr starke Abweichungen zeigte.

Die Untersuchungen von ROWLAND, KIMBELL und DUNCAN (1884)[2]) und von ROWLAND (1887) lieferten die Zahlen 1,0629 bzw. 1,0632.

Die Apparate von ROWLAND wurden dann später 1889 von DUNCAN, WILKENS und HUTCHINSON[3]) benutzt. Die Messingscheibe hatte einen Durchmesser von 43 cm, die Rollen einen solchen von etwa 1 m. Am Umfang der Scheibe schleiften drei Bürsten in einem Abstande von je 120°. Die Isolation scheint nicht besonders gut, aber doch ausreichend gewesen zu sein. Die verschiedenen Werte stimmen nicht sonderlich gut überein, die Abweichungen gehen bis zu mehreren Promille. Auch hier sind die Messungen an B.A.U.-Widerständen ausgeführt, so daß die Reduktion auf die Quecksilbereinheit um einige Zehntausendstel unsicher ist. DORN hält den von ihm reduzierten Wert 1,06352 für nicht sehr zuverlässig.

JONES[4]) hat seine Messungen (1890) direkt auf einen Quecksilberwiderstand bezogen, der in der Weise gebildet wurde, daß sich das Quecksilber in einem Trog von 110,5 cm Länge, 3,8 cm Breite und 7,6 cm Tiefe befand. Die eine

---

1) Lord RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK, Phil. Trans. **174**. 295. 1883.
2) H. ROWLAND, J. KIMBELL u. L. DUNCAN, Elektrot. Ztschr. **6**. 441. 1885.
3) L. DUNCAN, G. WILKES u. C. T. HUTCHINSON, Phil. Mag. (5) **28**. 98. 1889.
4) J. V. JONES, Electrician 1890, Beibl. **15**. 134. 1891.



der stromführenden Elektroden war fest, die andere beweglich und es wurde die Differenz der Stellungen dieser beweglichen Elektrode für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten der Scheibe bestimmt. Auf große Genauigkeit kann der Wert des auf diese Weise gemessenen Widerstandes natürlich keinen Anspruch machen, obwohl die Messungen mit verschiedener Höhe des Troges ausgeführt wurden. Angaben über die Temperatur des Quecksilbers und den zur Reduktion benutzten Temperaturkoeffizienten sind nicht gemacht worden. Als wahrscheinlichsten Wert betrachtet DORN die Zahl 1,06302.

Die von AYRTON und JONES im Jahre 1897 nach dieser Methode ausgeführten Messungen ergaben den Wert 1,06285.

4. Methode von KIRCHHOFF. Hierbei werden zwei axial nebeneinander befindliche Rollen benutzt, von denen die eine als primäre, die andere als sekundäre dient. Wenn man den primären Strom, dessen Intensität gemessen wird, unterbricht, entsteht in der sekundären Spule ein Stromstoß, der ein ballistisches Galvanometer zum Ausschlag bringt. Der in der sekundären Spule induzierte Integralstrom wird durch den ersten Ausschlag des Galvanometers gemessen.

Die Methode ist auch in der Weise abgeändert worden, daß man nicht nur einen Induktionsstoß erzeugt, sondern mittelst eines Unterbrechers den primären Strom in schneller Folge schließt und öffnet und dann entweder nur den Schließungs- oder Öffnungsstrom des sekundären Kreises zum Galvanometer leitet. Auf diese Weise erhält man einen dauernden Ausschlag des Galvanometers. In dieser Abänderung ist die Methode von HIMSTEDT und von ROITI angewendet worden, während GLAZEBROOK, DODDS und SARGANT, sowie MASCART, DE NERVILLE und BENOIT die KIRCHHOFFsche Methode in der ursprünglichen Form benutzt haben.

Wenn der gegenseitige Induktionskoeffizient der beiden Spulen L und die primäre Stromstärke gleich i ist, so wird im sekundären Kreise eine elektromotorische Kraft $E = L\,di/dt$ erzeugt. Besitzt der sekundäre Stromkreis den Widerstand R, so beträgt somit das in ihm induzierte und durch den Ausschlag des ballistischen Galvanometers gemessene Stromintegral $Q = Li/R$.

DORN hat diese Methode einer näheren kritischen Untersuchung unterzogen.

Zunächst stellte er fest, daß entgegen einer mehrfach geäußerten Ansicht an der gewöhnlichen Formel für die Berechnung des Induktionsstoßes keine Änderung wegen des in der Magnetnadel induzierten Längs- und Quermoments anzubringen ist, wobei allerdings vorausgesetzt ist, daß die Änderungen des magnetischen Moments denen der magnetischen Kraft augenblicklich folgen und ihnen proportional bleiben, ferner daß das Längsmoment nur durch axiale, das Quermoment nur durch transversale Kräfte beeinflußt wird. Diese Bedingungen sind indessen nicht streng erfüllt, worauf auch RAYLEIGH hingewiesen hat.[1])

Ferner macht DORN noch auf die Fehlerquelle aufmerksam, die dadurch entsteht, daß bei schwach gedämpfter Nadel dieselbe vor der Einwirkung des Induktionsstoßes nicht ganz beruhigt ist. Um diese Fehler zu vermeiden, empfiehlt es sich, den Induktionsstoß im Augenblick der Umkehr der Magnetnadel erfolgen zu lassen. Den von der Luftdämpfung herrührenden Fehler hält DORN in Übereinstimmung mit RAYLEIGH für sehr geringfügig.

Die von GLAZEBROOK, DODDS und SARGANT benutzten Induktionsrollen sind dieselben, welche RAYLEIGH in seiner p. 324 erwähnten Ohmbestimmung verwendet hatte.

In jeder Lage des Drahtes waren vier Durchmesser kathetometrisch gemessen, wobei das Einsinken der Windungen in die Zwischenräume der vorher-

---

[1]) Lord RAYLEIGH, Phil. Trans. **173.** 670. 1882.



gehenden Lage berücksichtigt wurde. Die drei Rollen wurden sorgfältig zentriert einander gegenübergestellt; durch Wenden jeder Rolle wurde eine etwaige Unsicherheit über die Lage der Mittelebene eliminiert. Die Berechnung des Induktionskoeffizienten erfolgte wieder nach der von PURKISS angegebenen Formel. Die Magnetisierbarkeit der Vorrichtung ist nicht untersucht worden. Die primäre Stromstärke wurde in der Weise gemessen, daß ein Teil dieses Stromes durch das Galvanometer vor bzw. nach den Induktionsmessungen geleitet und die dadurch bewirkte Ablenkung gemessen wurde. Unter der Voraussetzung, daß der Strom sich in der Zwischenzeit nicht geändert hatte, erhält man aus dem Verhältnis der konstanten Ablenkung und des durch den Induktionsstoß bewirkten Ausschlages des Galvanometers die primäre Stromstärke. Für das nach MAXWELLs Angaben konstruierte Galvanometer wurde dabei die Gültigkeit des Tangentengesetzes vorausgesetzt, was nach der Berechnung von DORN für den vorliegenden Fall zulässig erscheint.

GLAZEBROOK unterbricht den primären Strom nicht, sondern kehrt ihn um und muß dementsprechend die Formel modifizieren; gegen dieses Verfahren sind von H. F. WEBER Bedenken erhoben worden. Nach welchen Grundsätzen GLAZEBROOK verfahren ist, hat er nicht angegeben. Die Schwingungsdauer der Magnetnadel beobachtete er bei geschlossenem sekundären Kreise; die Korrektion wegen der Dämpfung ist sehr gering.

Die für die Stromverzweigung und als Widerstandsbasis verwendeten Widerstände waren in B.A.U. gemessen. Der Widerstand des sekundären Kreises betrug ca. 160, derjenige des Galvanometers 8000 B.A.U. Die Verhältniswerte der Widerstände wurden mittelst eines Stöpselrheostaten bestimmt.

Als Endresultat gibt GLAZEBROOK an:

$$1 \text{ B.A.U.} = 0{,}98665 \text{ Ohm.}$$

Für die Umrechnung dieses Wertes auf die Quecksilbereinheit entstehen wieder die schon früher erwähnten Schwierigkeiten, daß die Beziehung der B.A.U. zur Quecksilbereinheit nicht genügend bekannt ist. DORN hält die Zahl 1,06265 für am wahrscheinlichsten.

Die von MASCART, DE NERVILLE und BENOIT nach der KIRCHHOFFschen Methode ausgeführte Ohmbestimmung ist nach DORNs Ansicht wenig sicher. Sie benutzten für diese Messungen die bereits für die Beobachtungen nach der WEBERschen Methode (p. 323) verwendeten Drahtrollen. Eine größere und eine kleinere Rolle wurden möglichst koaxial und konzentrisch aufgestellt, die eine derselben mit der Batterie und einem strommessenden Galvanometer, die andere mit einem ballistischen Galvanometer verbunden.

Beobachtet wurde die dauernde Ablenkung des einen und der erste Ausschlag des zweiten Galvanometers, sowie die Schwingungsdauer des letzteren. Sodann wurde derselbe Strom durch beide Galvanometer hintereinander geleitet und die dauernde Ablenkung in beiden gemessen. Zur Bestimmung des Induktionsstoßes wurde der primäre Strom kommutiert. Eine kurze Schwingungsdauer des ballistischen Galvanometers bedingt hier keinen Fehler, da die Induktion sehr rasch abläuft.

Der Induktionskoeffizient L ist in erster Annäherung:

$$L = \pi \frac{n^2}{n'} \frac{l'^2}{l}, \tag{32}$$

wo n, n' die Windungszahlen und l, l' die Drahtlängen für die größere und die kleinere Spule bedeuten.

Als Mittelwert aus der WEBERschen und der KIRCHHOFFschen Methode geben die Beobachter an: 1 B.A.U. = 0,9861 Ohm.

Wenn die KIRCHHOFFsche Methode allein als die sicherere berücksichtigt wird, findet DORN hieraus:

$$1 \text{ Ohm} = 1{,}06298 \text{ S.-E.},$$

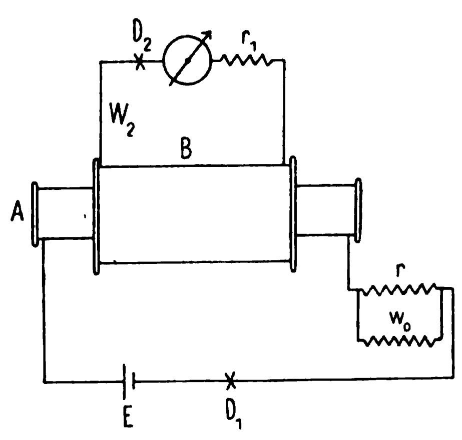
hält aber diese Zahl, der er nur das halbe Gewicht gibt, für ziemlich unsicher.

HIMSTEDT hat die KIRCHHOFFsche Methode in der oben angegebenen Weise unter Zuhilfenahme eines Disjunktors (D_1 und D_2 in Figur 252) modifiziert. Der Disjunktor war mit Hilfe eines phonischen Rades nach LA COUR konstruiert, so daß die Rotationsgeschwindigkeit genau gemessen werden konnte.

Wenn n die Anzahl der Unterbrechungen des Stromes in der Sekunde bedeutet, L den Induktionskoeffizienten der beiden Rollen und i die Intensität des primären Stromes, so wirken die aufeinanderfolgenden Induktionsstöße wie eine kontinuierliche elektromotorische Kraft von dem Betrage $n\,i\,L$.

Zweckmäßig ist es dabei, die Ausschläge des Galvanometers für die beiden Fälle (bei der Messung der Induktionsstöße und bei der Ablenkung durch den primären Strom) nahe gleich groß zu machen.

Vorausgesetzt ist bei diesen Messungen, daß der sekundäre Strom durch den Disjunktor nicht vorzeitig unterbrochen wird. Bei den von HIMSTEDT benutzten Hilfsmitteln kann unter Umständen auch die verschiedene Art der Polarisation der als Stromquelle dienenden Elemente bei kontinuierlichem und bei intermittierendem Strom eine Fehlerquelle bilden. Bei den heute zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln wäre allerdings eine solche Fehlerquelle nicht zu befürchten. Daß der zum Betrieb des phonischen Rades benutzte Strom keine Einwirkung auf den sekundären Kreis ausübte, hat HIMSTEDT durch Versuche nachgewiesen.



Figur 252.

Die primäre Rolle war ein Solenoid von ca. 185 cm Länge und 11,7 cm Radius mit 2864 Windungen. Die Verteilung der Windungen über die Länge der Rolle wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Die sekundäre Rolle (B) umschloß die primäre (A) ziemlich eng in der Nähe der Mitte und hatte 15 Abteilungen, welche verschieden kombiniert werden konnten. Die Isolation der Abteilungen der sekundären Rolle wurde geprüft, die Wärmeausdehnung gemessen. Die Feuchtigkeit erwies sich als einflußlos. Auch wurden die Apparate auf Magnetismus untersucht.

Daß die Unterbrechung des Disjunktors nicht zu früh erfolgte, hat HIMSTEDT experimentell nachgewiesen; DORN hat diese Frage theoretisch näher untersucht und hält es nicht für wahrscheinlich, daß dadurch ein Fehler entstanden ist. Auch die durch Induktion erzeugten Längs- und Quermomente bedingen wohl keinen merklichen Fehler.

Bei den ersten Messungen erhielt HIMSTEDT einen auffallend kleinen Wert, der nach seiner Angabe zwischen 1,0601 und 1,0616 liegt. Die für diese Messungen zugrunde gelegten Widerstände aus Neusilberdraht haben sich in verhältnismäßig kurzer Zeit (ca. 1 Jahr) um etwa 1,5 Promille geändert, so daß auch hier wieder eine große Unsicherheit bezüglich der Widerstandsbasis vorhanden ist. Später wiederholte HIMSTEDT seine Messungen, nachdem von PASSAVANT für diesen Zweck Quecksilberröhren hergestellt worden waren. Als Hauptmittel ergibt sich aus der zweiten Messungsreihe der Wert 1,06280.

ROÌTI hat 1884 mit einigen Abänderungen dasselbe Prinzip benutzt. Das Solenoid ist auf eine Walze von karrarischem Marmor aufgewickelt, doch hat keine Prüfung auf eine gleichmäßige Verteilung der Windungen über die Länge der Spule stattgefunden. Auf Magnetismus wurde die Spule sorgfältig untersucht. Als Widerstandsbasis liegen den Messungen zugrunde eine B.A.U., die Ende 1883 von RAYLEIGH verifiziert wurde, ferner eine Siemenseinheit und zwei Neusilberdrähte von STRECKER, welche nach Annahme DORNS ihren Wert etwas vergrößert haben.

Nach ROÌTIS Angaben weichen die Einzelwerte der Messungen bis zu 0,4 Promille voneinander ab, was vielleicht auf die ungenügende Gleichmäßigkeit im Gange des zum Antrieb des Disjunktors benutzten Wassermotors zurückzuführen ist. DORN hält den von ROÌTI gefundenen Wert 1,05896 aus verschiedenen Gründen für zu klein, vermag jedoch eine Korrektion nicht anzubringen. Die von ROÌTI gefundene Zahl wird von DORN ausgeschlossen.

Über die von ROWLAND und KIMBELL (1878—1884)[1]) angestellten Versuche gibt DORN folgende Zusammenstellung:

1878 ROWLAND	1,0616
1883 KIMBALL	1,0625
1884 ROWLAND u. KIMBALL	1,0631

macht aber darauf aufmerksam, daß ROWLAND keine authentischen Kopien der B.A.U. besaß und auch keine Quecksilbereinheit hergestellt hat.

Die zur Messung des primären Stromes dienende Tangentenbussole hatte eine auf Spitzen bewegliche Nadel, so daß man den Messungen nur eine geringe Genauigkeit zuerkennen kann. Die Zahlen werden daher von DORN nicht verwertet.

5. WEBERS Methode der rotierenden Rolle. Diese Methode beruht darauf, daß in einem um eine vertikale Achse rotierenden Erdinduktor durch das Erdfeld Ströme von periodisch wechselnder Stärke induziert werden, die auf eine im Mittelpunkt der Rolle angebrachte Magnetnadel derart wirken, daß eine dauernde Ablenkung derselben zustande kommt. Aus dieser Ablenkung, den Dimensionen der Rolle und der Winkelgeschwindigkeit berechnet sich dann der Widerstand des Stromkreises. Prinzipiell zeichnet sich diese Methode durch eine große Einfachheit aus, doch bedarf sie verschiedener Korrektionen, besonders wegen der Selbstinduktion der Rolle sowie wegen der Induktion der Magnetnadel auf die Rolle, die nicht leicht zu ermitteln sind und das Resultat leicht fälschen können. Wegen ihrer Einfachheit ist diese Methode von der British Association[2]) ausgebildet und zur Bestimmung der British Association Unit. (B.A.U.) benutzt wurden, die aber mit einem Fehler von mehr als $1^0/_0$ behaftet ist.

Späterhin wurde die Methode noch von RAYLEIGH und SCHUSTER (1881), von RAYLEIGH (1882) und von H. WEBER (1882) angewendet.

Bedeutet F die Windungsfläche des Erdinduktors, N die Anzahl der Umdrehungen in der Sekunde und R den Widerstand des Schließungskreises, so wird in dem Augenblick, wo die Achse der Rolle mit dem magnetischen Meridian den Winkel φ bildet, durch das Erdfeld von der Intensität H der Strom J induziert:

$$J = \frac{1}{R} 2\pi N \cdot F \cdot H \sin\varphi \quad . \tag{33}$$

[1]) Vgl. Elektrot. Ztschr. 6. 441. 1885.
[2]) Rep. Brit. Assoc. 1862. 125 bis 1865. 308.



Die zur Richtung des Meridians senkrechte Komponente dieses Stromes beträgt $J \sin \varphi$ und der Integralwert während einer halben Umdrehung der Rolle:

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\pi J \sin \varphi = \frac{1}{R}\, 2\pi N \cdot \frac{FH}{2} \quad . \tag{34}$$

Ist die Galvanometerkonstante der Rolle G, d. h. die durch den Strom 1 am Ort der Nadel erzeugte Feldintensität, und wird die Nadel durch den von der Rolle induzierten Strom um den Winkel α abgelenkt, so muß

$$\frac{2\pi N}{R} \cdot \frac{FH}{2}\, G \cos \alpha = H \sin \alpha \tag{35}$$

sein, woraus sich der Wert von R zu:

$$R = \pi \frac{FGN}{\operatorname{tg} \alpha} \tag{36}$$

ergibt.

Die von Rayleigh und Schuster im Jahre 1881 zum Zwecke der Orientierung angestellten Versuchsreihen wurden mit dem nur wenig abgeänderten Apparat des B.A.-Comités ausgeführt. (Proc. Roy. Soc. **32.** 1881.)

Der Magnet bestand aus vier kurzen Stäbchen, welche in den Kanten eines Würfels so angeordnet waren, daß sie wie ein unendlich kurzer Magnet wirken sollten Die Länge derselben betrug $^1/_2$ cm, der Spiegel befand sich direkt über dem Magnetsystem.

Die größte Fehlerquelle bestand in der Beeinflussung der Nadel durch unkontrollierbare Luftströmungen beim Rotieren der Rolle, wodurch auch ein Grund zu periodischen Erschütterungen gegeben ist. In welchem Sinne dieser Einfluß wirkt, läßt sich nicht angeben; er läßt sich daher auch nicht durch Umkehrung der Rotationsrichtung eliminieren. Die Rotationsgeschwindigkeit selbst wurde bei diesen Versuchen in sehr genauer Weise gemessen. Der Koeffizient der Selbstinduktion betrug etwa $4{,}5 \times 10^7$ cm. Der Einfluß des in dem Magnetsystem induzierten Magnetismus war verschwindend. Der Umfang der Rolle wurde für jede Drahtlage beim Abwickeln des Drahtes gemessen, doch war diese Messung nicht sehr genau. Diese Unsicherheit, sowie mangelhafte Isolation und der bereits erwähnte Einfluß der Luftströmungen läßt die angegebene Zahl:

$$1 \text{ B.A.U.} = 0{,}9893 \text{ Ohm}$$

als sehr unsicher erscheinen.

Im Jahre 1882 wiederholte Rayleigh die Messungen mit einem im Verhältnis 3 : 2 größeren Apparat und mit verschiedenen Verbesserungen. Die metallischen Ständer des Gestelles, welche bei den ersten Versuchen sich sehr nahe bei der rotierenden Rolle befanden, waren jetzt weiter davon entfernt und wurden durch Isolierstücke unterbrochen, so daß von induzierten Strömen keine Fehler verursacht werden konnten. Das Moment des Magnetsystems konnte, da die Rollen einen größeren Durchmesser hatten, 6—7 mal größer gemacht werden, ferner wurde der schädliche Einfluß der Luftströmungen dadurch beseitigt, daß das Magnetsystem von einer weiteren Büchse umgeben war; aus demselben Grunde wurde auch der Spiegel schmal gewählt. (Phil. Trans. **173.** 1882.)

Der Rahmen, auf welchen die Drahtwindungen der größeren Stabilität wegen gewickelt waren, bewirkte infolge seiner großen Metallmassen eine Ablenkung

der Nadel auch bei geöffnetem Stromkreis, wenn eine Drehung des Induktors erfolgte; dies trat auch ein, als die Drahtwindungen von der Rolle entfernt wurden, so daß also nicht eine mangelhafte Isolation des dreifach mit Seide umsponnenen Drahtes die Ursache davon sein konnte. Rayleigh stellte fest, daß die Ströme zum größten Teil in einer zu den Drahtwindungen senkrechten Ebene verlaufen, worüber er eine besondere Theorie ausarbeitete, welche diese „Ringströme" berücksichtigen. Er fand, daß sie nicht völlig konjugiert waren mit den in den Windungen induzierten Strömen und daß nach der Theorie ein dem Quadrat der Umdrehungsgeschwindigkeit proportionaler Einfluß vorhanden sein sollte. Auf diese Weise erklärte es sich, daß er mit dem aus den Dimensionen der Spule berechneten Wert der Selbstinduktion von $2,4 \cdot 10^8$ cm Zahlen für den absoluten Widerstand fand, welche für wachsende Geschwindigkeit von 23,62 bis 23,64, also um $1\,^0/_0$ zunahmen. Die nach der Theorie notwendige Korrektion kann nur empirisch aus den Zahlen für verschiedene Geschwindigkeiten abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung dieser Korrektion stimmen die für die verschiedenen Geschwindigkeiten erhaltenen Werte sehr gut überein; der korrigierte Wert wird dadurch auf 23,61 verringert.

Der mittlere Radius des Drahtes wurde beim Aufwinden und beim Abwickeln desselben gemessen und im Mittel zu 23,919 cm in Rechnung gesetzt; die Unterschiede betrugen etwa $^1/_2$ Promille.

Als Endresultat wird angegeben:

$$1 \text{ B.A.U.} = 0,98651 \text{ Ohm},$$

woraus Dorn für das Ohm den Wert 1,06280 bzw. 1,06316 Quecksilbereinheiten ableitet. Die Unsicherheit besteht auch hier wieder darin, daß der Wert der B.A.U. nicht genau genug bekannt ist.

Dorn hält es für zweckmäßig, die englischen Messungen aus dem Anfang der achtziger Jahre, welche alle auf der B.A.U. basieren, mit der zeitlich benachbarten Beziehung der B.A.U. zur Quecksilbereinheit, wie sie Rayleigh bestimmt hat, zu kombinieren. Eine gewisse Unsicherheit bleibt aber dennoch bestehen, die in der Inkonstanz der damaligen empirischen Widerstandseinheiten zu suchen ist.

In einer etwas modifizierten Weise ist die Webersche Methode im Jahre 1882 von H. Weber[1]) ausgeführt worden. Weber läßt den Erdinduktor um eine horizontale Achse rotieren und dreht den ganzen Induktor während der Rotation so, daß seine Rotationsachse mit der Richtung des abgelenkten Magnets zusammenfällt. Hierdurch wird der induzierende Einfluß des Magnets vermieden; doch war der von ihm benutzte Magnet 10 cm lang, so daß möglichenfalls durch das Quermoment Störungen veranlaßt worden sind. In die Formel für den absoluten Widerstand geht bei dieser Art der Messung die Tangente der erdmagnetischen Inklination als Faktor ein, welche Weber aus besonderen Messungen mit dem Erdinduktor bestimmte. Die Resultate schwanken zwischen $66^0\,36'$ bis $66^0\,40'$. Die von K. Schering als notwendig erkannte Korrektion wegen Veränderlichkeit der Galvanometerfunktion des benutzten Multiplikators scheint nicht angebracht worden zu sein, wodurch der Wert des Ohm um mehr als 2 Promille zu klein ausgefallen sein kann.

Dieser Fehler wird wohl zum Teil durch einen Fehler in der Bestimmung der Selbstinduktion der Rolle kompensiert. Weber berechnet dieselbe zu $2,8751 \cdot 10^8$ mm, während die experimentelle Bestimmung 2,259 ergab. Nach einer späteren Berechnung von Stefan[2]) müßte statt dessen die Zahl 2,149 ein-

[1]) H. Weber, Der Rotationsinduktor, Braunschweig 1882.
[2]) Stefan, Sitz. d. Wien. Akad. 88 (II). 1883.



geführt werden. Die den Messungen zugrunde liegende B.A.U. war nicht weiter verifiziert worden; die Vergleichung derselben mit dem Widerstand des Induktors wurde mit Hilfe eines Differentialgalvanometers und eines Magnetinduktors als Stromquelle ausgeführt, so daß Fehler infolge der Selbstinduktion bei dieser Messung zu erwarten sind.

Die Rotation der Rolle erfolgte mit der Hand, und zwar nur mit einer einzigen Geschwindigkeit; es fehlt somit jede Kontrolle, ob die Korrektionen richtig angebracht worden sind. Die mit verschiedenem Drehungssinn ausgeführten Messungen unterscheiden sich um etwa $^1/_2\,^0/_0$, ohne daß hierfür eine Ursache ersichtlich ist; die Mittel der vier Reihen schwanken außerdem um $^1/_3\,^0/_0$. In Anbetracht aller dieser Umstände kann dem erhaltenen Resultat:

$$1 \text{ B.A.U.} = 0{,}9877 \text{ Ohm}$$

kein großes Gewicht beigelegt werden. DORN hat diese Zahl nicht berücksichtigt.

6. Methode von LIPPMANN. Bei der von LIPPMANN[1]) angegebenen Methode rotiert eine kleinere Rolle im Innern einer größeren, welche von einem konstanten Strom durchflossen wird. In der ersteren Rolle wird wie bei der vorstehenden Methode durch die Rotation eine periodisch wechselnde elektromotorische Kraft induziert, die aber nur in dem Moment gemessen wird, wenn sie ihren größten Wert besitzt. In diesem Zeitpunkt wird die Rolle mittelst einer Unterbrechervorrichtung, im vorliegenden Falle durch eine Stimmgabel, mit einer Leitung in Verbindung gesetzt, welche zu einem Galvanometer und zu zwei Punkten der primären Leitung führt. Wenn die beiden Potentialdifferenzen gleich groß sind, d. h. bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit, fließt kein Strom durch das Galvanometer. Der Widerstand zwischen den beiden Verzweigungspunkten wird dann in gleicher Weise, wie bei der vorigen Methode berechnet.

Nach dieser Methode ist eine Ohmbestimmung von WUILLEUMIER[2]) ausgeführt worden. Die Schwingungsdauer der Stimmgabel wurde nach den eigentlichen Versuchen mittelst eines Pantographen ermittelt. Das Solenoidfeld ist unter der Annahme eines genau gleichen Abstandes der Windungen berechnet worden. Für den Temperaturkoeffizienten des Quecksilberwiderstandes bei den Quecksilbernormalen ist der zu kleine Wert von MASCART, DE NERVILLE und BENOIT benutzt worden; doch ist nicht angegeben worden, welche Temperatur die Widerstände bei der Messung besessen haben. DORN vergrößert deshalb den von WUILLEUMIER selbst angegebenen Wert 1,06267 auf 1,0628 bis 1,0629.

Die vorstehend aufgeführten Messungen sind von DORN in folgender Weise verwertet worden:

A. Halbes Gewicht.

WILD	1884	1,06192
DUNCAN, WILKES, HUTCHINSON .	1889	352
MASCART, DE NERVILLE, BENOIT	1884	293
KIMABLL	1883	250
	Mittel	1,06272

[1]) G. LIPPMANN, Compt. rend. 95. 1348. 1882.
[2]) H. WUILLEUMIER, Journ. d. Phys. (II) 9. 220. 1890.



B. Volles Gewicht.

		Kleinster Wert	Größter Wert
KOHLRAUSCH	1888	1,06271	1,06271
DORN	1889	245	245
RAYLEIGH und SIDGEWICK	1883	255	291
ROWLAND, KIMBALL, DUNCAN	1884	290	290
ROWLAND	1887	320	320
JONES	1890	302	328
GLAZEBROOK, DODDS, SARGANT	1883	265	301
HIMSTEDT	1886	280	280
ROWLAND und KIMBALL	1884	310	310
RAYLEIGH	1882	280	316
WUILLEUMIER	1890	267	285
	Mittel	1,06280	1,06294

Unter Berücksichtigung der Beobachtungen mit halbem Gewicht folgt als Hauptmittel 1,06279 bzw. 1,06290.

DORN hält den Wert 1,0628 für den wahrscheinlichsten; diese Zahl ist auf 1,063 abgerundet als internationaler Wert des Ohm in der gesetzlich näher definierten Quecksilbereinheit angenommen worden (p. 287).

Wenn man die bisher ausgeführten Ohmbestimmungen überblickt, so kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß ihnen noch eine erhebliche Unsicherheit anhaftet, die keineswegs nur in den Methoden begründet ist. Mit den heute zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln und der Erfahrung in Präzisionsmessungen, sowie unter Benutzung der vorhandenen sicheren empirischen Einheiten erscheinen Neubestimmungen des Wertes durchaus aussichtsvoll und wünschenswert. Man hat daher neuerdings in verschiedenen Staatslaboratorien wieder Ohmbestimmungen in Angriff genommen. In Teddington wird die LORENZsche Methode mit einem Apparat großer Dimension ausgeführt, in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg wird eine bisher noch nicht angewandte Methode benutzt. Eine Selbstinduktionsrolle wird möglichst genau geometrisch ausgemessen und der Koeffizient der Induktion daraus berechnet; dieselbe Rolle wird durch elektrische Vergleichung mit einer absolut bestimmten Kapazität auf die empirische Widerstandseinheit zurückgeführt, woraus sich dann die gesuchte Beziehung ergibt. Man hofft, mit diesen Methoden die Ohmbestimmung bis auf Bruchteile von Zehntausendstel ausführen zu können. Das Maß der Übereinstimmung der in den verschiedenen Laboratorien durchgeführten Messungen wird zeigen, wie weit man auf diese Weise mit der Genauigkeit kommen kann.

2. Absolute Messung des Stromes und der elektromotorischen Kraft. Ebenso wichtig wie die Kenntnis des Wertes, welchen die Quecksilbereinheit, in absoluten Einheiten ausgedrückt, besitzt, ist auch die Kenntnis der absoluten Stromstärke, welche der durch den Silberniederschlag definierten Stromstärke entspricht.

In engem Zusammenhang hiermit steht die Kenntnis der elektromotorischen Kraft des Normalelements in absoluten Einheiten.

Auf dem hier in Betracht kommenden Gebiete sind dreierlei Arbeiten zu unterscheiden. Zunächst 1. diejenigen, welche direkt die Beziehung der abso-

luten Stromstärke zu den Angaben des Silbervoltameters bestimmen — dies ist meist bei den älteren Arbeiten dieser Art der Fall —, sodann 2. solche Messungen, bei denen eine absolut gemessene Stromstärke mit Hilfe eines bekannten Widerstandes in Beziehung gesetzt wird zu der Spannung eines Normalelements; und endlich 3. diejenigen Arbeiten, welche die Beziehung zwischen den Angaben des Silbervoltameters und einem Normalelement mit Hilfe eines Widerstandes bestimmen. Es ist dabei zu beachten, daß man nicht in allen Fällen die gleichen Grundeinheiten benutzt und daß daher bei der Anwendung der verschiedenen Zahlen eine gewisse Vorsicht geboten ist.

Die erst angeführten Messungen liefern einen Wert für das Silberäquivalent in absoluten CGS.-Einheiten. Der gesetzlich für die empirische internationale Stromeinheit festgesetzte Wert ist 1,11800 mg/sek. (siehe p. 287). Das Verhältnis beider Zahlen liefert auch das Verhältnis der internationalen zur absoluten Stromeinheit. Die zuletzt angeführte Messung andererseits ergibt die Spannung des WESTONschen Elements ausgedrückt in der gesetzlichen internationalen Stromeinheit und der entsprechenden Widerstandseinheit (als $E = IR$), also in internationalen Volt. Bei den Messungen dagegen, welche an zweiter Stelle angeführt sind, wird die Spannung des Normalements weder in internationalen, noch in absoluten Einheiten gemessen, sondern die Stromstärke wird absolut bestimmt, der zur Messung benutzte Widerstand dagegen ist in internationalen Einheiten ausgewertet. Aus diesen Messungen kann also die absolute Zahl erst abgeleitet werden, wenn die Ohmbestimmung hinreichend genau ausgeführt ist. Umgekehrt kann man aber auch aus der in anderer Weise bestimmten Beziehung zwischen der Spannung des Normalelements und den Angaben des Silbervoltameters gemäß den unter 2. aufgeführten Messungen die Beziehung zwischen der gesetzlichen und der absoluten Stromeinheit aus diesen Zahlen ableiten. Nur muß man sich stets vergegenwärtigen, daß die direkt gemessene Zahl weder in absoluten noch in gesetzlichen Einheiten ausgedrückt ist. Es ist deshalb auch der Name „semi-absolut“ dafür gewählt worden; doch ist dieser Name nicht eindeutig genug.

Über die für die Spannung des Normalelements aus den gesetzlichen Festsetzungen folgende Zahl ist schon früher das Nötige mitgeteilt worden (vgl. p. 285; 6). In internationalen Einheiten ist danach die elektromotorische Kraft des WESTONschen Elements bei 20° C gleich 1.0183 Volt zu setzen.

Die absoluten Strommessungen sind mit der Tangentenbussole oder der Stromwage bzw. dem Dynamometer ausgeführt worden. Wie erwähnt, wurde bei den älteren Messungen dieser Art meist das Silbervoltameter direkt benutzt, bei neueren Messungen dagegen ein Normalelement, das erst nachträglich mit dem Silbervoltameter verglichen wurde oder das an die internationale empirische Spannungseinheit angeschlossen wurde. Bei manchen dieser Messungen ist die dabei benutzte Widerstandsbasis nicht sicher bekannt, so daß bei Verwertung dieser Zahlen Unsicherheiten vorhanden sind. Einige derselben sind später umgerechnet worden, ohne daß dadurch aber die Zuverlässigkeit erhöht worden ist. Erst seitdem die Widerstandseinheit und die Spannungseinheit durch die internationalen Vergleichungen auf eine sichere Basis gestellt worden sind, ist es möglich, die Zahlen einwandsfrei zu vergleichen.

Die ersten, von W. WEBER und R. KOHLRAUSCH, sowie von MASCART[1]) ausgeführten Bestimmungen des Silberäquivalents sind nicht sehr genau. Dagegen stimmten die von RAYLEIGH und SIDGEWICK[2]) mit der Stromwage und

[1]) W. WEBER u. R. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **99**. 10. 1856. — E. MASCART, Journ. de Phys. (2) **3**. 283. 1884.

[2]) RAYLEIGH u. SIDGEWICK, Phil. Trans. **175**. 411. 1884.



von F. KOHLRAUSCH[1]) mit der Tangentenbussole vorgenommenen Messungen sehr gut überein; als Resultat ergab sich bei

RAYLEIGH und Mrs. SIDGEWICK . . .	1884	1,1179
F. u. W. KOHLRAUSCH	1886	1,1183

Auf dem Mittel der beiden Zahlen basiert die Festsetzung für das Silberäquivalent (p. 298). Der von RAYLEIGH gefundene Wert kann durch den Gebrauch des Filtrierpapiers gefälscht sein (p. 284).

Durch die von KAHLE[2]) mit der HELMHOLTZschen Stromwage (p. 188) ausgeführte Messung wurden diese Zahlen bestätigt; er fand die Zahl 1,1183. KAHLE verglich die Stromwage mit einem CLARKschen Element bei 0° C und schloß dieses andererseits an die Widerstandseinheit der Reichsanstalt und an das Silbervoltameter an.

Eine ungefähr gleichzeitig von PATTERSON und GUTHE[3]) mittelst der Stromwage vorgenommene Bestimmung des Silberäquivalents lieferte dagegen einen erheblich größeren Wert, nämlich 1,1192. Nach Ansicht von RICHARDS u. a. ist dieser Wert infolge des Einflusses einer hypothetischen „Anodenflüssigkeit" zu hoch, doch haben sich diese Ansichten bei späteren Untersuchungen nicht bestätigt gefunden (s. p. 299). Ähnlich hohe Werte wurden auch von PELLAT und POTIER[4]), sowie von PELLAT und LEDUC (1903)[5]) gefunden. VAN DIJK[6]) dagegen, der im Jahre 1905 eine sorgfältige Messung des Silberäquivalents mittelst des Silbervoltameters ausführte, fand wieder die Zahl 1,1180. Neuere Messungen scheinen zu zeigen, daß diese Zahl nahe richtig ist.

Bei den Messungen der neueren Zeit ist meist nicht das Silbervoltameter direkt mittelst eines absolut gemessenen Stromes ausgewertet worden, sondern man bediente sich, wie erwähnt, der für die Messung bequemeren Normalelemente, und zwar in letzter Zeit fast ausschließlich des international als Normal angenommenen WESTONschen Elements. In den so gewonnenen Zahlen spricht sich auch noch die eventuell vorhandene Abweichung der Widerstandsbasis aus, so daß bei diesen Zahlen häufig große Unsicherheiten vorhanden sind. Natürlich ist auch die zum Teil noch bestehende Verschiedenheit der zur Messung benutzten Elemente selbst eine weitere Quelle von Unterschieden.

Für das WESTONsche Normalelement wurden in den letzten Jahren folgende „semi-absolute" Werte gefunden:

Bureau of Standards[7]) (Mittel) . .	1,0186	bei 20° C
National Physical Laboratory[8]) . .	2	„
Laboratoire Central d'Electricité[9]) .	8	„

Bei der Messung im Bureau of Standards wurde ein Dynamometer benutzt, dessen beide Rollen senkrecht zueinander vertikal angebracht waren. Die kleinere derselben war mittelst eines Drahtes aus Phosphorbronze innerhalb der

[1]) F. u. W. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. **27**. 1. 1886.
[2]) K. KAHLE, Wied. Ann. **67**. 1. 1899.
[3]) C. W. PATTERSON u. K. E. GUTHE, Phys. Rev. **7**. 257. 1898.
[4]) PELLAT et POTIER, Journ. de Phys. (2) **6**. 175 und **9**. 381. 1890.
[5]) PELLAT et LEDUC, C. R. **136**. 1649. 1903. — RICHARDS u. HEIMROD, Proc. Am. Ac. **37**. 437. 1902.
[6]) VAN DIJK u. KUNST, Ann. d. Phys. **14**. 569. 1904. — VAN DIJK, Arch. Neerl. (2) **9**. 442. 1905.
[7]) K. GUTHE, Bull. Bur. of Stand. **2**. 69. 1906 und Ann. d. Phys. **21**. 913. 1906.
[8]) W. E. AYRTON, T. MATHER, F. E. SMITH, Phil. Trans. **207**. 463. 1908.
[9]) P. JANET, F. LAPORTE u. R. JOUAUST, Bull. Soc. Intern. des Electr. **8**. 459. 1908.

größeren Rolle aufgehängt und es wurde die Fadentorsion gemessen, welche erforderlich war, um die bewegliche Rolle beim Stromdurchgang in der ursprünglichen Lage festzuhalten. Die magnetischen Drehmomente wurden aus den Dimensionen der Rollen berechnet. Bei den von SMITH usw. im National Physical Laboratory in Teddington ausgeführten Messungen kam eine Stromwage mit Spulen an beiden Enden des Wagebalkens in Anwendung. Die mit vertikaler Achse aufgehängten Spulen bewegten sich innerhalb von feststehenden Spulen mit einer einzigen, auf Marmorzylinder aufgewickelten Windung. Die Anziehung der Spulen wurde mit Hilfe von Gewichten kompensiert.

In ähnlicher Weise wurden die Messungen im Laboratoire Central d'Electricité in Paris vorgenommen. Nur waren die hier verwendeten Spulen kürzer und bestanden aus mehreren Lagen. Wie es scheint, waren die bei diesen Messungen benutzten Widerstandsetalons indessen nicht ganz richtig; bei der oben angegebenen Zahl ist hierfür bereits eine Korrektion angebracht. In einer späteren Mitteilung wird als neu berechneter Wert die Zahl 1,01836 angegeben. (Compt. rend. **153**. 718. 1911.) Dieser Wert ist auch mit den von A. GUILLET (Bull. Soc. Int. des Electr. **8**. 535. 1908) und H. PELLAT (ibid. 573) gefundenen Zahlen in guter Übereinstimmung.

Aus den absolut bestimmten Werten für die Spannung des Normalelementes läßt sich der Wert des Silberäquivalentes ableiten, wenn die Beziehung zwischen der Spannung des Normalelementes und dem Silberäquivalent bekannt ist.[1])

In der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt war (unter Zugrundelegung des Silberäquivalentes 1,11800) für die Spannung des WESTONschen Elementes im Jahre 1898 der Wert 1,01849 Volt bei 20° C gefunden worden, während spätere Messungen (1908) für das Element mit normalem Merkurosulfat (vgl. p. 312) die Zahl 1,01834 ergaben. Die ungefähr gleichzeitigen Messungen von SMITH, MATHER und LOWRY, die unter Benutzung von Filtrierpapier ausgeführt waren, lieferten den Wert 1,01843 [2]). Das Mittel der beiden letzten erwähnten Zahlen führte zu der Festsetzung des vorläufigen Wertes in London 1908 (vgl. p. 285).

Die teilweise Diskrepanz der Resultate war, wie bereits erwähnt, die Ursache, daß im Frühjahr 1910 in Washington der Wert des WESTONschen Elements mit Hilfe des Silbervoltameters durch gemeinsame internationale Messungen neu bestimmt und daraufhin von dem RAYLEIGH-Komitee zu 1,0183 Volt bei 20° C (p. 285) festgelegt wurde. (Bei diesen Messungen wurden die mit Benutzung von Filtrierpapier angestellten Versuche ausgeschlossen.)

In der Folge ist noch eine sehr sorgfältige Messung der Spannung des WESTONschen Normalelementes von HAGA und BOEREMA [3]) vorgenommen worden. Die bei dieser Arbeit benutzten Widerstände und Normalelemente sind mit den Einheiten der Reichsanstalt und des National Physical Laboratory verglichen worden, so daß die Basis der Messungen sichergestellt ist. Zur absoluten Messung des Stromes diente eine Tangentenbussole, wie bei den in demselben Laboratorium ausgeführten Messungen von VAN DIJK und KUNST. HAGA fand als Wert des WESTONschen Elements bei 17° C 1,01835 Volt (also 1,01824 bei 20°) unter Zugrundelegung des absolut gemessenen Stromes und des internationalen Ohms. Hieraus würde sich rückwärts für das Silberäquivalent die Zahl 1,11806 berechnen, wenn man die in Washington gefundene Beziehung zwischen dem Silbervoltameter und dem Normalelement zu Hilfe nimmt.

Ganz neuerdings ist auch im Bureau of Standards in Washington von ROSA,

[1]) Sind A und E, A' und E' zusammengehörige Werte des Silberäquivalents und der Spannung des Normalelementes, so muß sein: $A E = A' E'$.

[2]) Vgl. W. JAEGER und H. VON STEINWEHR, Ztschr. f. Instrk. **28**. 367. 1908.

[3]) H. HAGA u. J. BOEREMA, Proc. Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam 1910, p. 587.



DORSEY und MILLER[1]) eine Messung der Spannung des WESTONschen Elementes in denselben Einheiten vorgenommen worden. Sie leiten daraus die Zahl 1,11804 für das Silberäquivalent ab.

Auch zur Festsetzung des Verhältnisses zwischen der internationalen und der absoluten Stromstärke sind, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, noch weitere Messungen mit zuverlässigen Einheiten notwendig.

Zurzeit lassen sich also weder für das Ohm noch für das Ampere die Verhältniszahlen zwischen den absoluten und internationalen Einheiten mit Sicherheit angeben. Es bleibt nichts anderes übrig, als bis auf weiteres bei allen Messungen die internationalen Einheiten zugrunde zu legen, und bei der Umrechnung in mechanisches Maß anzunehmen, daß die absoluten Einheiten denselben Wert besitzen, wie die internationalen.

3. Kritische Geschwindigkeit. Die Konstante v (p. 279), welche das Verhältnis der elektrischen Einheiten im elektrostatischen und elektromagnetischen Maßsystem vermittelt und welche der Lichtgeschwindigkeit gleich ist, wird dadurch gemessen, daß eine elektrische Größe in beiden Maßsystemen bestimmt wird, woraus sich dann das gesuchte Verhältnis ergibt.

Am genauesten ist wohl die mit dem Kondensator ausgeführte Messung, bei der die elektrostatische Kapazität aus den Dimensionen desselben, die elektromagnetische aus den p. 316 angegebenen Methoden bestimmt wird.

Die neuesten Messungen dieser Art sind im Bureau of Standards von ROSA und DORSEY[2]) ausgeführt worden, welche als Verhältniszahl — auf das Vakuum umgerechnet — den Wert $2{,}9971 \times 10^{10}$ (in CGS.-Einheiten) finden. In dieser Mitteilung ist auch eine eingehende Zusammenstellung der einschlägigen Literatur angegeben, ebenso auch bis zum Jahre 1900 bei ABRAHAM (Rapp. au Congess. 1900), der aus den bis dahin vorliegenden Messungen die Mittelzahl $3{,}0001 \times 10^{10}$ ableitet.

---

[1]) E. B. ROSA, N. E. DORSEY, J. M. MILLER, Bull. Bur. of Stand. **8**. 267. 1912. Vgl. auch noch die Mitteilungen von P. JANET u. R. JOUAUST, Bull. Soc. Int. des Electr. **8**. 409. 1908. — P. JANET, F. LAPORTE, P. DE LA GORCE, ibid. **8**. 523. 1908. — F. LAPORTE u. P. DE LA GORCE, ibid. **10**. 157. 1910. — R. JOUAUST, ibid. **10**. 187. 1910.

[2]) E. B. ROSA und N. E. DORSEY, Bull. Bureau of Standards **3**. 605. 1907.

Druckfehlerverzeichnis.

p. 144; Formel (44), rechte Seite: Der Zähler muß heißen 1 statt π.
Formel (45), rechte Seite: Im Nenner fehlt der Faktor π.

p. 147; Im Nenner der Formel für φ_1 fehlt der Faktor π.

p. 150; 4te Zeile v. u.: In der Klammer muß es heißen $\frac{360}{2\pi}$ statt $\frac{2\pi}{360}$.

p. 158; 1te Zeile v. o.: Figur 95 statt Figur 97.

Elektrische Konvektion.

Von A. Eichenwald, Moskau.

(Die Literatur ist bis Ende 1913 berücksichtigt.)

Unter elektrischer Konvektion versteht man[1] „die Fortführung der Elektrizität durch Bewegung ihrer ponderablen Träger".

Man unterscheidet bekanntlich wahre, fingierte und freie Elektrizität; dementsprechend kann auch wahrer, fingierter und freier Konvektionsstrom durch Bewegung der Materie entstehen.

Wahren Konvektionsstrom erhält man auf der Oberfläche der Leiter, wenn sich dieselben in einem elektrischen Felde bewegen. Es kann zwar auf der Oberfläche der Isolatoren auch wahre Elektrizität erzeugt werden (z. B. durch Reibung oder Spitzenladung), da aber hier die experimentellen Versuchsbedingungen nicht gut definierbar sind, so kommt dieser Fall hier gar nicht in Betracht.

Fingierter Konvektionsstrom entsteht auf der Oberfläche eines sich bewegenden polarisierten Dielektrikums.

Freier Konvektionsstrom ist eine Kombination von beiden vorangehenden.

I. Bewegte Leiter im elektrischen Felde.

1. Wahre elektrische Konvektion.

Nach der üblichen Vorstellung ist die Elektrizität auf den Leitern im Gegensatz zu den Isolatoren frei beweglich und es entstehen folgende naheliegende Fragen:

1. Wird die Elektrizität vollständig von dem bewegten Leiter fortgeführt oder entsteht dabei — wenn auch teilweise — ein Zurückgleiten der Elektrizität, also eine Strömung derselben relativ zum Leiter?

Wir wollen solche Leitungsströme, welche durch die Bewegung der Leiter im elektrischen Felde entstehen, Konduktionsströme[2]) nennen, um sie von den galvanischen Strömen, Thermoströmen, Induktionsströmen usw. zu unterscheiden.

2. Wie verhält sich die Influenzladung bei relativer Bewegung des influenzierenden und des influenzierten Körpers; wird diese Ladung, die ja mit der influenzierenden bewegten Ladung durch elektrische Kraftlinien gebunden ist, auch in Bewegung gesetzt und mitgeführt?

3. Bleibt die elektrostatische Schirmwirkung der Leiter auch bei bewegten Ladungen bestehen?

4. Wird der elektrische Konvektionsstrom auch durch ein magnetisches Feld begleitet wie ein gewöhnlicher galvanischer Strom?

Alle diese Fragen wurden tatsächlich von verschiedener Seite aufgeworfen und auch experimentell beantwortet. In bezug auf die ersten zwei Fragen muß sofort bemerkt werden, daß ein Konduktionsstrom wie auch jeder galvanische Strom im Leiter nur dann entstehen kann, wenn verschiedene Teile des Leiters eine Potentialdifferenz aufweisen und es lassen sich Bedingungen augeben, bei welchen auch bei bewegtem Körper zu solchen Potentialdifferenzen kein Anlaß

[1]) H. v. Helmholtz. Ges. Abh. I. p. 779. 791.
[2]) H. v. Helmholtz. Ges. Abh. I. p. 794.

gegeben wird. Die Bewegung muß so vollzogen werden, daß in jedem Moment das Feld relativ zum Leiter ein elektrostatisches bleibe.[1])

Bewegt sich z. B. in einem unendlichen ebenen, mit Elektrizität geladenen, Kondensator eine seiner Belegungen parallel zu sich selbst und mit gleichförmiger Geschwindigkeit, so bleibt das Feld stationär, und es kann bei solcher Bewegung in keiner dieser Belegungen ein Konduktionsstrom entstehen. Ganz ebenso — bei einem Rotationskörper, welcher mit konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit um seine Symmetrieachse rotiert, indem das elektrostatische Feld auch symmetrisch um dieselbe Achse angeordnet ist; hier bleibt auch das ganze Feld stationär und es entstehen keine Konduktionsströme weder in dem rotierenden noch in den benachbarten unbeweglichen Leitern.

Wir wollen solche Fälle — reine elektrische Konvektion nennen.[2])

Es wurden von manchen Autoren verschiedene Zweifel erhoben, ob bei den oben angegebenen Bedingungen tatsächlich reine elektrische Konvektion stattfindet.

Aber schon Rowland[3]) bei seinen ersten Versuchen über die magnetischen Wirkungen der elektrischen Konvektion hat diese Frage in positivem Sinne beantwortet. Bei ihm rotierte nämlich eine vergoldete Ebonitscheibe zwischen zwei ihr parallelen ebenfalls vergoldeten Glasscheiben, und Rowland zeigte, daß bei einer Ladung des so gebildeten Kondensators die magnetischen Wirkungen des Konvektionsstromes dieselben bleiben, ob die Vergoldung der Scheibe gleichmäßig ihre ganze Oberfläche bedeckt oder in einzelne Sektoren eingeteilt ist. Die Elektrizität wird demnach von den rotierenden vollen Scheiben ebenso gut fortgeführt wie von einem rotierenden Sektor, wo die Fortführung augenscheinlich außer Zweifel steht. Auch in den feststehenden Scheiben war die Einteilung in Sektoren ohne Einfluß; hier bildete sich also auch kein Konduktionsstrom, denn wäre dieses der Fall, so würde der so entstandene Strom die magnetischen Wirkungen des Konvektionsstromes stören, was, wie Rowland gezeigt hat, bei ihm nicht der Fall war.

Direkte Versuche über diese Frage hat A. Eichenwald[4]) angestellt. Zwei Mikanitscheiben waren mit ringförmigen Stanniolbelegungen versehen und bildeten so einen Kondensator. Jeder Stanniolring war an einer Stelle aufgeschnitten und die so entstandenen zwei Enden mit zwei auf der Achse sitzenden Schleifringen leitend verbunden. An den Schleifringen angelegte Bürsten führten zu einem empfindlichen Galvanometer, so daß der in den Stanniolbelegungen sich etwa bildende Konduktionsstrom den Weg durch das Galvanometer nehmen mußte. Bei der Ladung des Kondensators bis auf 6000 Volts und bei schneller Rotation der einen Belegung um ihre Achse wurde ein Konvektionsstrom von der Ordnung 10^{-5} Amp. erzeugt. Das mit der rotierenden oder stillstehenden Belegung verbundene Galvanometer zeigte aber keine dauernden Ablenkungen, obgleich seine Empfindlichkeit 10^{-9} Amp., also 10000 mal größer war als die zu beobachtenden Ströme. In diesen Grenzen muß also die Theorie als bestätigt angesehen werden.

Gehen wir nun zu der dritten oben gestellten Frage über, nämlich der Gültigkeit der elektrostatischen Schirmwirkung auch bei bewegten Ladungen, so ist es

---

[1]) Die allgemeine Bedingung für das Gleichgewicht der Elektrizität auf bewegtem Leiter ist die Konstanz des Konvektionspotentials (M. Abraham, Theorie d. Elektrizität. 2. Aufl. 1908. II. p. 150). Nun unterscheidet sich der Konvektionspotential vom gewöhnlichen elektrostatischen Potentiale nur in Größen zweiter Ordnung von β, wo β das Verhältnis der Geschwindigkeit des Körpers zu der Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Bei den hier beschriebenen Versuchen ist β^2 von der Ordnung 10^{-12}, also zu vernachlässigen.

[2]) Hierzu wollen wir gleich bemerken, daß bei ungleichförmiger Bewegung oder bei veränderlicher Ladung der Leiter das von dem Konvektionsstrom erzeugte magnetische Feld veränderlich wird und es entstehen dadurch Induktionsströme, welche sich den Konvektionsströmen überlagern.

Solche Fälle werden weiter unten behandelt.

[3]) H. v. Helmholtz, Ges. Abhandl. I. p. 793.

[4]) A. Eichenwald, Ann. d. Phys. 11. 18. 1903. Vergl. unten Fig. 258 u. 259.

klar, daß, wenn bei reiner elektrischer Konvektion keine Konduktionsströme, also auch keine Potentialdifferenzen in den Leitern erzeugt werden, so kann auch das elektrische Feld in die Leiter nicht eindringen. Eine zur Erde abgeleitete leitende Hülle muß also auch bei bewegten Ladungen genügenden elektrostatischen Schutz leisten, ebenso wie bei ruhenden. Da aber hierüber dennoch Zweifel geäußert wurden, so hat A. EICHENWALD[1]) bei der Wiederholung des ROWLANDschen Versuches erstens eine Magnetnadel und zweitens eine genau gleichdimensionierte Kupfernadel in das durch eine Hülle aus elektrolytischem Kupfer elektrostatisch geschützte Magnetometergehäuse eingehängt und erhielt im zweiten Falle keine Ablenkungen, wohl aber im ersten. Das beweist, daß die Magnetnadel bei diesen Versuchen tatsächlich durch magnetische und nicht durch elektrische Kräfte bewegt worden ist und daß das elektrische Feld der bewegten Ladung in die leitende Hülle nicht eindringen kann.

Indem so die ersten drei oben gestellten Fragen beantwortet sind, muß nochmals hervorgehoben werden, daß alles gesagte nur für reine elektrische Konvektion seine Gültigkeit behält (vgl. unten über Konduktionsströme).

Wir gehen jetzt zur letzten und wichtigsten Frage über.

2. Magnetische Wirkungen des wahren Konvektionsstromes.

Die Frage über die magnetischen Wirkungen der elektrischen Konvektion finden wir schon bei M. FARADAY[2]), und CL. MAXWELL[3]) hat sogar eine Versuchsanordnung angegeben, welche diese magnetische Wirkungen zu beobachten erlauben würden. Diese Versuchsanordnung, die aus einer empfindlichen Magnetnadel bestand, welche in der Nähe einer schnell rotierenden geladenen Scheibe aufgehängt werden sollte, wurde auch tatsächlich von den meisten Experimentatoren zu diesen Untersuchungen benutzt.

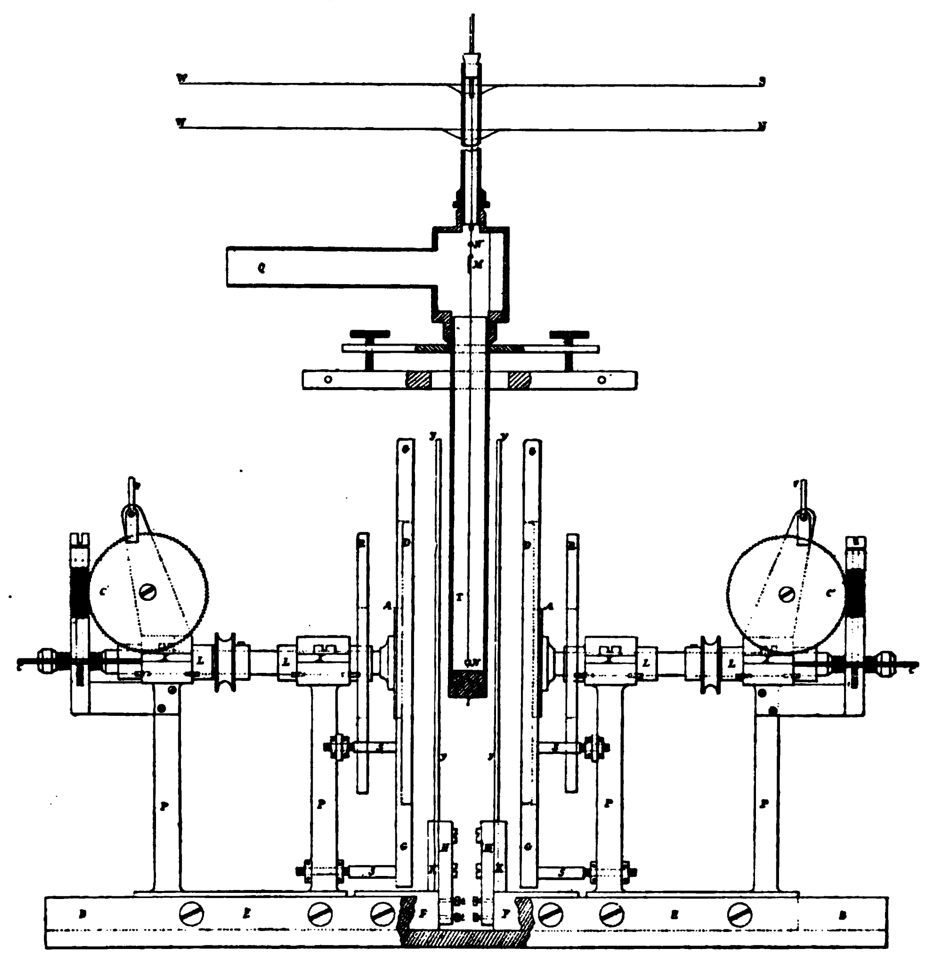
Für H. v. HELMHOLTZ[4]) stand diese Frage in engem Zusammenhang mit den verschiedenen von ihm kritisch durchprüften Theorien der Elektrodynamik. Sollte nämlich die elektrische Konvektion kein Magnetfeld erzeugen, so wäre es möglich, Endpunkte von Leitungsströmen zu realisieren. Solche Stromenden sollten nach gewissen Potentialgesetzen ponderomotorische Wirkungen auf geschlossene Ringmagnete ausüben. Die von N. SCHILLER[5]) auf Anregung von H. v. HELMHOLTZ angestellten Versuche gaben ein negatives Resultat und zeigten also, „daß entweder die vom Potentialgesetze angezeigten Wirkungen der Stromenden nicht existieren, oder außer diesen Wirkungen noch solche der konvektiv fortgeführten Elektrizität bestehen, ließen aber die letzte Frage unentschieden."

Die ersten direkten Versuche über die magnetischen Wirkungen elektrischer Konvektion sind von H. ROWLAND[6]) im HELMHOLTZschen Laboratorium ausgeführt worden.

ROWLAND ließ eine horizontale Ebonitscheibe von 21,1 cm Durchmesser und 0,5 cm Dicke um eine vertikale Achse rotieren. Die Ebonitscheibe war beiderseits vergoldet und befand sich zwischen zwei ebenfalls vergoldeten festen Glasscheiben. Es bildete sich somit ein Kondensator, dessen innere Belegung die von der Achse isolierte Vergoldung der Ebonitscheibe bildete und dem als äußere Belegung die vergoldeten Glasscheiben dienten. Dicht über der oberen Glasscheibe war ein empfindliches astatisches Magnetnadelpaar an einem in der Wand befestigten Arme aufgehängt. Die beiden Nadeln waren in einem zur Erde abgeleiteten Messingge-

[1]) A. EICHENWALD, Phys. Ztschr. 2. 704. 1901.
[2]) M. FARADAY, Exp. res. XIII ser. art. 1654—1657. 1838. — OSTWALDs Klassiker Nr. 128.
[3]) J. C. MAXWELL, Electricity and Magnetism. II. art. 769, 770. 1873.
[4]) H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. I. 779. 781.
[5]) N. SCHILLER, Pogg. Ann. 159. 456. 537. 1876.
[6]) H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. I. 791; Pogg. Ann. 158. 487. 1876; Ber. der Berl. Akad. 211. 1876. — H. A. ROWLAND, Americ. J. of Science p. 30. 1878.

häuse eingeschlossen; sie waren 1,5 cm lang und 17,98 cm weit voneinander entfernt; ihre Richtung war normal zum Scheibenradius und ihre Position — nahe am Rande derselben. Die Ablenkungen der Nadel wurden durch Spiegel und Fernrohr beobachtet. Die Ladung der rotierenden Ebonitscheibe geschah mittels einer Spitze, welche in einem Abstande von 0,03 cm vom Rande derselben entfernt war; die äußeren Belegungen wurden geerdet. Bei der Rotation der geladenen Scheibe erhielt H. ROWLAND Ablenkungen der Magnetnadel von 5—7 $^1/_2$ Skalenteile, welche mit dem Zeichen der Ladung und mit der Rotationsrichtung ihren Sinn, der AM-



Figur 253.

PÈREschen Regel entsprechend, änderten. Die Größe der Ablenkungen entsprach auch der Theorie, soweit es die Genauigkeit dieser ersten Versuche zu erwarten erlaubte.

Die ROWLANDschen Versuche wurden von W. C. RÖNTGEN[1]) wiederholt und bestätigt gefunden. E. LECHER[2]) dagegen konnte keine magnetischen Wirkungen beobachten.

Dann hat H. ROWLAND zusammen mit C. HUTCHINSON[3]) einen neuen ver-

---

[1]) W. C. RÖNTGEN, Ber. d. Berl. Akad. 198. 1885; Wied. Ann. **35.** 264. 1888; **40.** 93. 1890.
[2]) E. LECHER, Repert. d. Phys. 151. 1889.
[3]) H. ROWLAND und C. HUTCHINSON, Phil. Mag. (5) **27.** 445. 1889.

vollkommneten Apparat (Fig. 253) gebaut, um die Versuche mit größerer Genauigkeit zu wiederholen. In diesem Apparat wurden zwei vertikale vergoldete Ebonitscheiben *DD*, welche um horizontale Achsen rotierten, benutzt. Zwischen den Scheiben und ihnen parallel waren zwei ebenfalls vergoldete Glasscheiben *yy* aufgestellt und zwischen diesen hing die Magnetnadel *N*. Die Scheiben sind von Schutzringen *GG* umgeben, um ein möglichst homogenes Feld im Bereich der Scheiben zu erreichen, denn die Homogenität des Feldes und also Gleichmäßigkeit der Oberflächendichte der Elektrizität wurde bei der Berechnung des von der elektrischen Konvektion erzeugten magnetischen Feldes vorausgesetzt. Das Magnetometer befand sich zwischen den Glasscheiben und zwar so, daß das untere Magnetsystem *N* sich in den Verlängerungen der Scheibenachsen befand, wo das Magnetfeld leicht zu berechnen war, das obere Magnetsystem *N'* aber so weit von den Scheiben, daß die diesbezüglichen magnetischen Wirkungen nur als Korrektionsglieder in die Rechnung fielen.

Nach sorgfältiger Justierung des ganzen Instrumentes wurden die Scheiben vermittelst einer Elektrisiermaschine, die mit einer großen Batterie Leidener Flaschen parallel geschaltet war, geladen und durch einen Elektromotor in Rotation versetzt. Die Potentialdifferenz zwischen den inneren und äußeren Scheiben wurde mit einem absoluten Elektrometer gemessen. Die Rotationsgeschwindigkeit konnte an dem mit den Rotationsachsen gekoppelten Tourenzähler abgelesen werden.

Da die Ladung elektrostatisch gemessen wurde, ihre magnetische Wirkung aber — elektromagnetisch, so konnte man aus diesen Versuchen das Verhältnis der elektrischen Einheiten c berechnen, und die Übereinstimmung des so bestimmten Wertes mit dem allgemein angenommenen $c = 3 \cdot 10^{10}$ diente als Kriterium für die Richtigkeit der Theorie.

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Der doppelte Ausschlag (beim Kommutieren der Ladung) des Magnetometers bei Potentialdifferenzen zwischen 5000 und 7000 Volts und bei 122—133 Umdrehungen der Scheiben in der Sekunde war 5—8 mm bei 2,2 m Skalenabstand.

Das beobachtete Magnetfeld hatte eine Intensität von $M = 1/125000$ H, wo *H* die Horizontalintensität des Erdfeldes bedeutet.

Die Rechnung gab für c Werte zwischen $2{,}26 \cdot 10^{10}$ und $3{,}74 \cdot 10^{10}$; im Mittel $3{,}19 \cdot 10^{10}$.

Bei diesen Versuchen bemerkten H. Rowland und C. Hutchinson eine eigentümliche Erscheinung: es waren nämlich die Ausschläge der Magnetnadel beim Wechsel der Rotationsrichtung der Scheibe, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, merkwürdigerweise nicht gleich; da diese Ungleichheit immer eintrat und durch zufällige Beobachtungsfehler nicht erklärt werden konnte, so ließen sie die Frage über die Ursache dieser Erscheinung offen.

F. Himstedt[1]) benutzte zuerst dieselbe Anordnung wie Rowland und Röntgen, nämlich mit horizontaler rotierender Scheibe, stieß aber auf folgende Schwierigkeiten: Erstens erwies sich die Ebonitscheibe magnetisch und zweitens entstanden in der Vergoldung bzw. Versilberung der rotierenden Scheibe, wegen ihrer Nähe zu der Magnetnadel, so starke Induktionsströme (Rotationsmagnetismus), daß die dadurch bedingten Ablenkungen der Magnetnadel die Wirkungen der elektrischen Konvektion bedeutend überstiegen. Beide Schwierigkeiten waren überwunden, als F. Himstedt eine Glasscheibe statt einer Ebonitscheibe nahm und sie nicht vergoldete, sondern matt schleifen ließ und dann mit Graphit ganz dünn anrieb. Die Leitungsfähigkeit dieser Graphitschicht war groß genug, um eine schnelle Ladung der Scheibe zu sichern, war aber zu klein, um merkliche Induktionsströme zu erlauben.

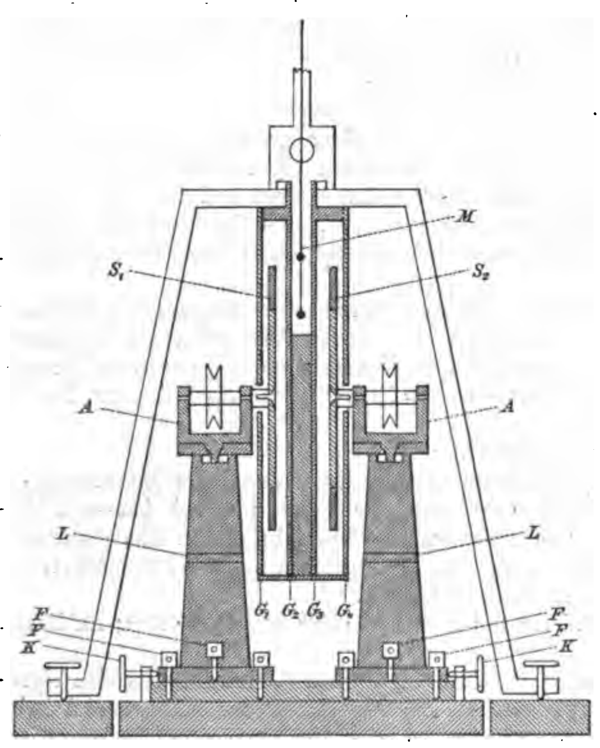
---

[1]) F. Himstedt, Wied. Ann. **38**. 560. 1889; **40**. 720. 1890.



Bei der größten erreichten Geschwindigkeit — 120 Umdrehungen in der Sekunde und einer Potentialdifferenz der Scheiben von 15000 Volt wurde bei 3 m Skalenabstand ein doppelter Ausschlag von 53 mm beobachtet.

Ein anderer Apparat von F. HIMSTEDT (Figur 254) enthielt zwei vertikale rotierende Scheiben ähnlich wie bei ROWLAND und HUTCHINSON; sie waren aber nicht auf ihrer ganzen Oberfläche, sondern nur am Rande S_1 S_2 auf die Breite von etwa 3 cm mit Graphit eingerieben. Sie bildeten somit zwei ringförmige geladene Leiter, welche sich bei der Rotation in zwei koaxiale Kreisströme der elektrischen Konvektion verwandelten. HIMSTEDT bezweckte keine absolute Messungen mit diesem Apparate zu machen, sondern wollte nur die beobachtbaren magnetischen Wirkungen möglichst steigern. Zu dem Zwecke hat er das magnetische Nadelpaar M so zwischen den beiden Scheiben angeordnet, daß die untere Nadel gerade unter dem inneren Rande und die obere Nadel gerade über dem äußeren Rande der ringförmigen Graphitbelegung sich befand. Somit wirkte der Konvektionsstrom auf beide Nadeln in gleichem Sinne. Dank dieser Anordnung erhielt F. HIMSTEDT sehr große Ablenkungen der Magnetnadel. Bei 117 Umdrehungen der Scheiben in der Sekunde und bei etwa 5000 Volt Potentialdifferenz erhielt F. HIMSTEDT bei 3 m Skalenabstand Ablenkungen über 100 Skalenteile. So konnte er die Proportionalität zwischen den magnetischen Wirkungen und der Potentialdifferenz einerseits und der Rotationsgeschwindigkeit andererseits in weiten Grenzen prüfen. Es variierten die erste von 1030—4000 Volt und die letzte von 39—117 Umdrehungen in der Sekunde.



Figur 254.

Bei noch höheren Potentialdifferenzen ware allen Ablenkungen kleiner, als es nach der Proportionalität zu erwarten war.

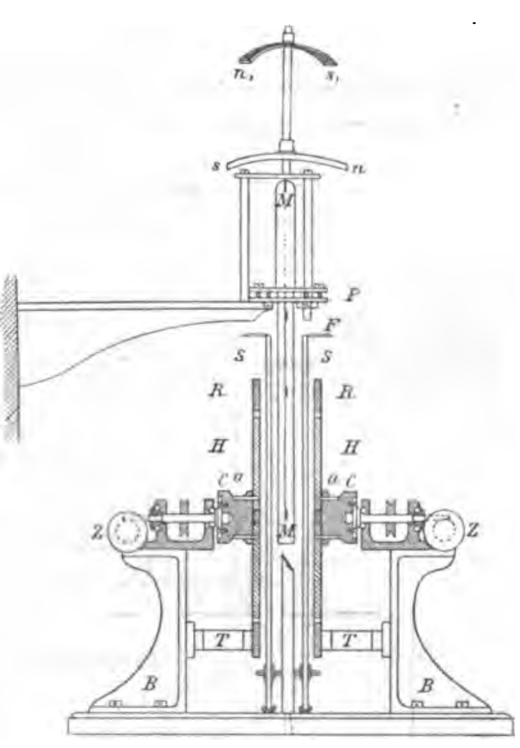
Die Vermutung F. HIMSTEDTS, diese Abweichungen durch ein teilweises Zurückgleiten der Ladung bei der Rotation zu erklären, hat sich indessen, wie oben angegeben, nicht bestätigt.

In der letzten Zeit ergänzte F. HIMSTEDT[1]) seine Versuche auch durch absolute Messungen. Seine beiden neuen Apparate (Figur 255) erinnern an den Apparat, mit welchem H. ROWLAND und HUTCHINSON gearbeitet haben, aber mit verschiedenen Vervollkommnungen. Die Scheiben hatten 30 cm Durchmesser und ihre Achsen liefen auf Neusilber-Kugellager, das Magnetsystem war einem DUBOIS-RUBENSschen Galvanometer entnommen und hing auf einem Quarzfaden. Das

[1]) F. HIMSTEDT, Ber. d. Freib. Akad. **14.** 85. 1903; Ann. d. Phys. **13.** 101. 1904.

System hatte eine Schwingungsdauer von 30 Sekunden; seine Empfindlichkeit wurde durch einen Hilfsstrom kontrolliert, der die an den unbeweglichen Glasscheiben aufgeklebten Stanniolringe durchströmte. Die Ladung der Scheiben geschah vermittelst einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie; der Antrieb der Scheiben erfolgte durch einen einpferdigen Elektromotor mit Vorgelege; der Motor war in einer Entfernung von 11 m aufgestellt. Die magnetischen Wirkungen des Hilfsstromes einerseits und der elektrischen Konvektion andererseits wurden berechnet und mit tatsächlichen Ablenkungen der Magnetnadel verglichen. Die Kenntnis der Horizontalintensität des Erdfeldes war somit überflüssig geworden, dafür traten aber die Dimensionen und die relative Lage des Hilfsstromes in die Rechnung.

Die in Rechnung eingehenden Größen waren: Abstand der Magnete des astatischen Paares voneinander $b = 11{,}5$ cm und 16,6 cm Radius der Kreisringe für den Hilfsstrom $p = 8{,}25$ cm und 10,3 cm. Radius der rotierenden Scheiben $R = 9{,}8$ cm und 15,01 cm. Der Abstand der beweglichen von den unbeweglichen Scheiben variierte von $d = 0{,}26$ cm bis 1,00 cm, die Ladung von 2620—6000 Volt, die Umdrehungszahl von 65—117 in der Sekunde, die Ablenkungen der Magnetnadel von 8,7—25,9 Skalenteile und das aus diesen Versuchen berechnete $c = 2{,}68 \cdot 10^{10}$ bis $3{,}24 \cdot 10^{10}$. Als Mittelwerte sind $c = 3{,}04 \cdot 10^{10}$ und $c = 2{,}99 \cdot 10^{10}$ angegeben.



Figur 255.

Eine wesentlich andere Form des Apparates gebrauchte E. P. ADAMS.[1]) Er wollte die Formel von J. J. THOMSON[2]) prüfen für das magnetische Feld bewegter geladener Kugeln.

Sein Apparat war folgendermaßen konstruiert:

Eine hohle Messingachse ist durch einen Stab aus hartem Holz in zwei isolierte Hälften geteilt, deren jede an Messingstangen eine Gruppe von 16 hohlen Kupferkugeln trägt. Die Kugeln hatten einen mittleren Radius von 1,35 cm und ihre Zentra bildeten in jeder Gruppe einen Kreis von 20,38 cm Radius. Jede dieser Gruppen war mit je einem Pole einer Hochspannungsbatterie von 10000 Akkumulatoren verbunden und auf diese Weise auf eine gewisse Potentialdifferenz geladen. Über der einen Gruppe der Kugeln befand sich die durch ein kupfernes Gehäuse elektrostatisch geschützte Magnetnadel, auf welche die geladenen bewegten Kugeln wirken sollten. Natürlich bildeten die bewegten Kugeln am Orte der Magnetnadel kein konstantes Magnetfeld und es mußte der Mittelwert dieser Wirkungen aus den Formeln von J. J. THOMSON berechnet werden. Für die Bestimmung der Empfindlichkeit des Magnetometers war eine besondere Aichsspule angeordnet.

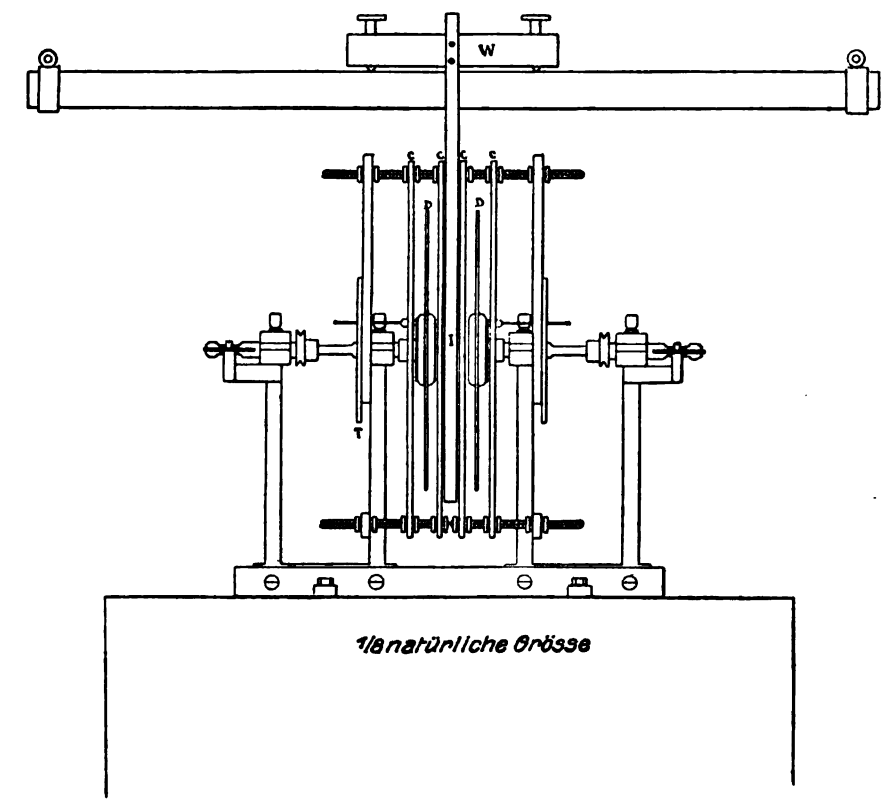
[1]) E. P. ADAMS, Americ. Journ. of Science. August 1901; Phil. Mag. (6) 2. 285. 1901; Phys. Ztschr. 3. 41. 1901.

[2]) J. J. THOMSON, Phil. Mag. 11. 236. 1881.

Der aus diesen Versuchen sich ergebende Wert der Konstante c war von $2{,}6 \cdot 10^{10}$ bis $3{,}1 \cdot 10^{10}$; im Mittel $2{,}8 \cdot 10^{10}$.

E. ADAMS selbst findet die von ihm benutzte Anordnung zu genauen Versuchen wenig geeignet, denn die Ladung der Kugeln ist eine sehr unsichere Größe, welche außerdem noch von dem Abstande der benachbarten Leiter und namentlich des Magnetometers abhängt; auch die Verteilung dieser Ladung bleibt während der Bewegung nicht konstant. Eine größere Übereinstimmung in den c-Werten konnte also nicht erwartet werden.

Eine große Anzahl von verschiedenen Versuchen über magnetische Wirkungen des Konvektionsstromes und andere damit zusammenhängende Fragen hat V. CRÉMIEU[1]) angestellt.



Figur 256.

Um sich von den störenden Einflüssen der rotierenden geladenen Scheibe auf das Magnetometer zu befreien, schlug V. CRÉMIEU einen neuen Weg ein: er beobachtete nicht direkt das magnetische Feld, sondern die Induktionsströme, welche bei der Veränderung des magnetischen Feldes einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegten, aber mit der Zeit veränderlichen Ladung erzeugt werden. Die Induktionsströme wurden durch einen Kommutator gleichgerichtet und mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen. Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß die Magnetnadel fern von der rotierenden Scheibe aufgestellt werden konnte und auf diese Weise von verschiedenen Störungen befreit wurde. Dessenungeachtet

---

[1]) V. CRÉMIEU, C. R. **130.** 1544; **131.** 578. 797. 1900; **132.** 327. 1108. 1901; **135.** 27. 154. 1902; Ann. d. chim. phys. (7) **24.** 85. 145. 299. 1901; Thèse, Paris, Gauthier-Villars 117. 1901.

blieb bei V. Crémieu die erwartete magnetische Wirkung der Konvektionsströme völlig aus. Aus dieser Tatsache konnte sofort geschlossen werden, daß, wenn man einen Stromkreis aus zwei Teilen zusammenstellt und im ersten Teile die Elektrizität durch Leitung, im zweiten aber durch Konvektion fortführen läßt, daß dann nur der erste Teil ein magnetisches Feld erzeugen würde, der zweite dagegen nicht; es würden auf diese Weise sogenannte „offene Ströme" realisiert werden. Das wurde von V. Crémieu[1]) tatsächlich in einem besonders angestellten Versuche beobachtet. V. Crémieu negierte daher jede magnetische Wirkung elektrischer Konvektion und alle darauf gegründeten theoretischen Folgerungen.

H. Pender[2]) dagegen, welcher bei H. Rowland selbst arbeitete und dieselbe Methode wie V. Crémieu benutzte, erhielt positive und sogar sehr genaue Resultate.

In der Figur 256 ist der Pendersche Apparat dargestellt.

Zwei Mikanitscheiben DD von 30,4 cm Durchmesser und 9,34 cm Dicke konnten zwischen je zwei Mikanitplatten CC rotieren. Die Scheiben waren beiderseits und die Platten von der Innenseite mit Stanniol beklebt und bildeten so zwei Kondensatoren. Die Belegungen der Platten waren geerdet, die der Scheiben konnten vermittelst Schleifkontakten geladen werden. Zwischen diesen zwei Kondensatoren war auf besonderen Wandkonsolen eine Drahtspule I aufgehängt, welche einen Durchmesser von 30 cm und eine Dicke von 1,27 cm hatte; sie bestand aus 1295 Windungen dünnen Kupferdrahtes mit 140 Ohm Widerstand. Diese Spule war vermittelst eines besonderen rotierenden Kommutators mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden. Das Galvanometer, mit einem sehr leichten (2,5 mg) astatischen Nadelpaar, hatte einen Widerstand von 58,4 Ohm und eine Empfindlichkeit von 10^{-10} Amp. (1 mm bei 1,1 m Skalenabstand) bei 25 Sekunden Schwingungsdauer der Nadel. Eine große elektrostatische Voss-Maschine mit großen Leidener Flaschen war mit den rotierenden Scheiben leitend verbunden, und ein besonderer Kommutator wechselte die Ladung von 8—20 mal in der Sekunde bei konstant gehaltener Rotation der Scheiben. Es bildete sich somit zwischen den Scheiben ein elektrisches Wechselfeld und auf den Oberflächen der Scheiben ein konvektiver Wechselstrom; das wechselnde Magnetfeld des letzteren induzierte in der zwischen den Kondensatoren aufgehängten Spule einen sekundären Wechselstrom, welcher durch einen synchronen Kommutator gleichgerichtet in dem Galvanometer beobachtet werden konnte.

Um die Induktionswirkungen des Konvektionsstromes mit der Theorie vergleichen zu können, wurde anstelle der rotierenden Scheiben ein System von konzentrischen galvanischen Ringströmen angelegt und von jedem dieser Ströme die induzierenden Wirkungen in der aufgehängten Sekundärspule mit derselben Anordnung beobachtet. So konnte man die Wirkungen der einzelnen Ringzonen des Konvektionsstromes auswerten und sodann durch graphische Integration die Wirkung der ganzen Scheibe.

Diese Versuche erstrecken sich auf Umdrehungszahlen der Scheiben zwischen 10 und 102,3 in der Sekunde, auf Potentialdifferenzen zwischen 905 und 6275 Volt und gaben für die Konstante c Werte zwischen 2,75 und $3{,}19 \cdot 10^{10}$ und als Mittelwert $c = 3{,}00 \cdot 10^{10}$.

Aus diesen Versuchen können wir den Schluß ziehen, daß auch die Induktionswirkungen eines veränderlichen Konvektionsstromes ganz dieselben sind wie die eines galvanischen Stromes.

Nach dem Vorschlag von H. Poincaré vereinigten sich diese beiden Autoren, H. Pender und V. Crémieu[3]), in Paris, um die Ursache der Diskrepanz ihrer Versuche, die ja nach derselben Methode gemacht worden sind, zu erforschen. Nach

[1]) Crémieu, C. R. **132**. 1108. 1901.
[2]) H. Pender, Phil. Mag. (6) **2**. 179. 1901; (6) **5**. 34. 1903.
[3]) V. Crémieu u. H. Pender, C. R. **136**. 548. 607. 955. 1903; J. d. Phys. (4) **2**. 641. 1903; Phil. Mag. (6) **6**. 442. 1903.

langem Suchen kamen die Autoren zum Schluß, daß die Resultate V. CRÉMIEUS dadurch negativ ausfielen, weil er seine rotierenden Scheiben, um ihre Isolation zu vergrößern, mit dünner Glimmerschicht bedeckt hatte. Sie fanden z. B. bei einem Versuche, daß die Ablenkungen des Galvanometers von 140 bis 15 Skt. herabgesetzt wurden, sobald die rotierenden und die feststehenden Belegungen mit einer dünnen Glimmerschicht bedeckt wurden. Leider haben aber die Autoren die wirkliche Ursache der negativen Resultate CRÉMIEUS unerforscht gelassen, denn die Wirkung der Glimmerschicht ist weder vom theoretischen Standpunkt zu verstehen, noch hat sie sich experimentell in den Versuchen von A. EICHENWALD und V. KARPEN bestätigen lassen.[1])

Nach derselben CRÉMIEUschen Methode der Induktionsströme arbeitete auch VASILESKO-KARPEN[2]) mit der Abänderung, daß er statt der intermittierenden sinusförmige Wechselströme zum Laden der rotierenden Scheiben benutzte.

Figur 257.

Seine Anordnung ist in der Figur 257 schematisch dargestellt. Die rotierende Scheibe D ist aus Ebonit, hat einen Durchmesser von 80 cm, eine Dicke von 4,8 mm und ist von beiden Seiten mit Stanniol beklebt; ebenso die feststehenden Scheiben $A\,A$. Zum Laden der Scheibe dient die Sekundärspule eines Transformators T, dessen Primärspule von einem Wechselstrom von 42 Perioden gespeist wurde. In den Spulen $B\,B$ (1600 Windungen, 60 Ohm) wird bei der Rotation der Scheibe ein Strom induziert, welcher durch den Kommutator R gleichgerichtet im Galvanometer G (System DEPREZ-D'ARSONVAL, Empfindlichkeit $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp.) gemessen wird. Der Kondensator C (etwa 5 MF.) hat den Zweck, den Strom in B durch Resonanz zu verstärken. Eine Hilfsspule b dient zum Vergleich der Wirkung der Konvektionsströme mit den an derselben Stelle D angelegten gewöhnlichen Wechselströmen. Die Potentialdifferenz zwischen D und A war 5000 Volt, die Umdrehungszahl von 5—14 in der Sekunde, die Ablenkungen waren von 10—63 mm, und es ergab sich für c Werte $2{,}7 \cdot 10^{10}$, $3{,}5 \cdot 10^{10}$ und $2{,}9 \cdot 10^{10}$.

Die wichtigsten Fehlerquellen sind nach V. KARPEN die in den benachbarten Leitern entstehenden FOUCAULTschen Ströme, die Unhomogenität des Feldes an den Rändern der Scheibe und die Abweichungen der Ströme von der Sinusform; der größte Fehler endlich liegt im Kommutator, welcher nicht immer gleichmäßig

---

[1]) Nachdem V. CRÉMIEU und H. PENDER endlich die magnetischen Wirkungen des Konvektionsstromes konstatieren konnten, wenn auch nicht mit der Genauigkeit wie H. PENDER allein, schließen sie dennoch ihre Arbeit mit den Worten:

Il ne nous appartient pas de dire si ces effets magnétiques sont bien réellement ceux prévus pour une convection d'électricité dans le sens où FARADAY et MAXWELL entendaient cette expression, ni de décider s'ils sont d'accord avec les hypothèses fondamentales des théories actuelles.

Es hat also demnach die gemeinsame Arbeit von V. CRÉMIEU und H. PENDER zu keinem definitiven Resultat geführt.

[2]) N. V. KARPEN, J. d. Phys. (4) **2**. 667. 1903; Ann. chim. phys. (8) **2**. 465. 1904.

arbeitet, sondern in verschiedener Weise die Ströme verschiedener Spannung und Phase gleichrichtet.

V. KARPEN hat auch speziell die von V. CRÉMIEU und H. PENDER gefundene Wirkung der dünnen Glimmerschichten untersucht, hat sie aber wirkungslos gefunden.

Eine sehr ausgedehnte Untersuchung über magnetische Wirkungen bewegter Körper im elektrostatischen Felde hat A. EICHENWALD[1]) veröffentlicht. A. EICHENWALD hat sich die Aufgabe gestellt, die verschiedenen die elektrische Konvektion betreffenden Fragen unter möglichst variierten Versuchsbedingungen und nach einem einheitlichen Plane zu untersuchen. Dazu muß noch bemerkt werden, daß die früheren Arbeiten auf diesem Gebiete, auch die mit positiven Ergebnissen, manche Fragen unerörtert ließen und außerdem einige begleitende Erscheinungen enthielten, welche von der Theorie nicht erklärt werden konnten. So z. B. das Fehlen der Proportionalität der magnetischen Feldstärke und des Konvektionsstromes bei Potentialen höher als 4000 Volt (HIMSTEDT), die Abhängigkeit der absoluten Größe des magnetischen Feldes von der Rotationsrichtung (ROWLAND und HUTCHINSON), die Wirkung der dielektrischen Schichten (CRÉMIEU und PENDER) und andere mehr. Aus allen seinen diesbezüglichen Erfahrungen kommt A. EICHENWALD zu dem allgemeinen Schluß, daß in den meisten dieser Erscheinungen eine gemeinsame Ursache, nämlich Isolationsmangel und Spitzenentladungen zu suchen ist.

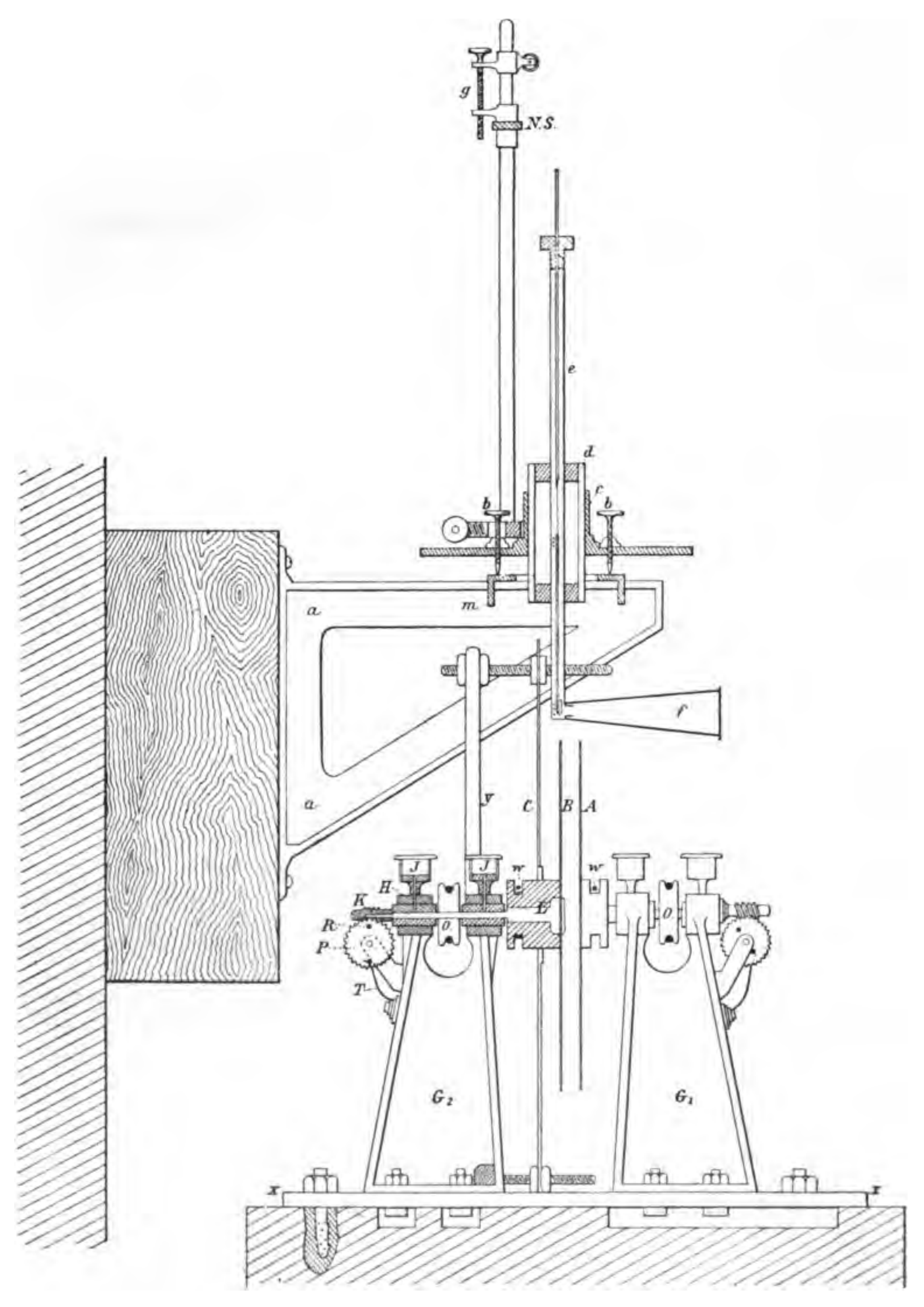
Was die Beobachtungsmethode anbetrifft, so gibt A. EICHENWALD der direkten Magnetometermethode von ROWLAND gegenüber der CRÉMIEU-PENDERschen Methode der Induktionsströme den Vorzug, erstens weil das eine direkte Methode ist und zweitens, weil dabei nur statische Felder vorkommen, was für den Vergleich mit der Theorie von Wichtigkeit ist. In der Tat sind ja die Versuchsbedingungen der Induktionsmethode, obgleich an sich sehr interessant, aber auch kompliziert, denn neben den Konvektionsströmen treten hier noch Leitungsströme beim Laden und Entladen hinzu, sekundäre Induktionsströme in den benachbarten Leitern und in den elektrostatisch schützenden Hüllen; endlich ist die Wirkung der Kommutatoren und Gleichrichter nicht so einfach quantitativ zu definieren. Bei der ROWLANDschen Methode dagegen, deren sich auch A. EICHENWALD bediente, werden nur statische elektrische Felder erzeugt und die durch die Bewegung der Ladung erregten ebenfalls statischen magnetischen Felder direkt mit einem Magnetometer gemessen. Die nötige Bedingung der Reinheit der elektrischen Konvektion und die Vermeidung der Konduktionsströme ist hier leicht durch die achsiale Symmetrie der Leiter und der Felder zu erreichen.

Der EICHENWALDsche Apparat, der ihm die verschiedensten unten beschriebenen Versuche auszuführen erlaubte, ist in den Figuren 258 u. 259 in $^1/_5$ natürlicher Größe abgebildet. Hier sind A und B die rotierenden Scheiben, C ist eine an den Stützen y unbeweglich befestigte Mikanit- oder Glasscheibe. Das Magnetsystem hängt auf einem Quarzfaden in der Schutzhülle ef, welche auf der Brücke mm der Wandkonsolen aa vermittelst dreier Stellschrauben bb aufgestellt ist. Der Rotationsapparat kommt nirgends mit dem Magnetometergehäuse in Berührung, damit seine Erschütterungen die Magnetnadel nicht beeinflussen. Auf die Einzelheiten dieses Apparates kann hier nicht eingegangen werden und es muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es ist aber aus der beigelegten Zeichnung leicht einzusehen, wie die verschiedenen unten angegebenen Teile an diesem Apparat anzubringen und zu befestigen sind.

Die ersten quantitativen Versuche waren mit einer rotierenden Mikanitscheibe B (Figur 260) gemacht worden, welche mit ringförmigen Stanniolbelegungen u (Figur 259) versehen war. Die Scheibe war von einer unbeweglichen flachen Zinkschachtel AC

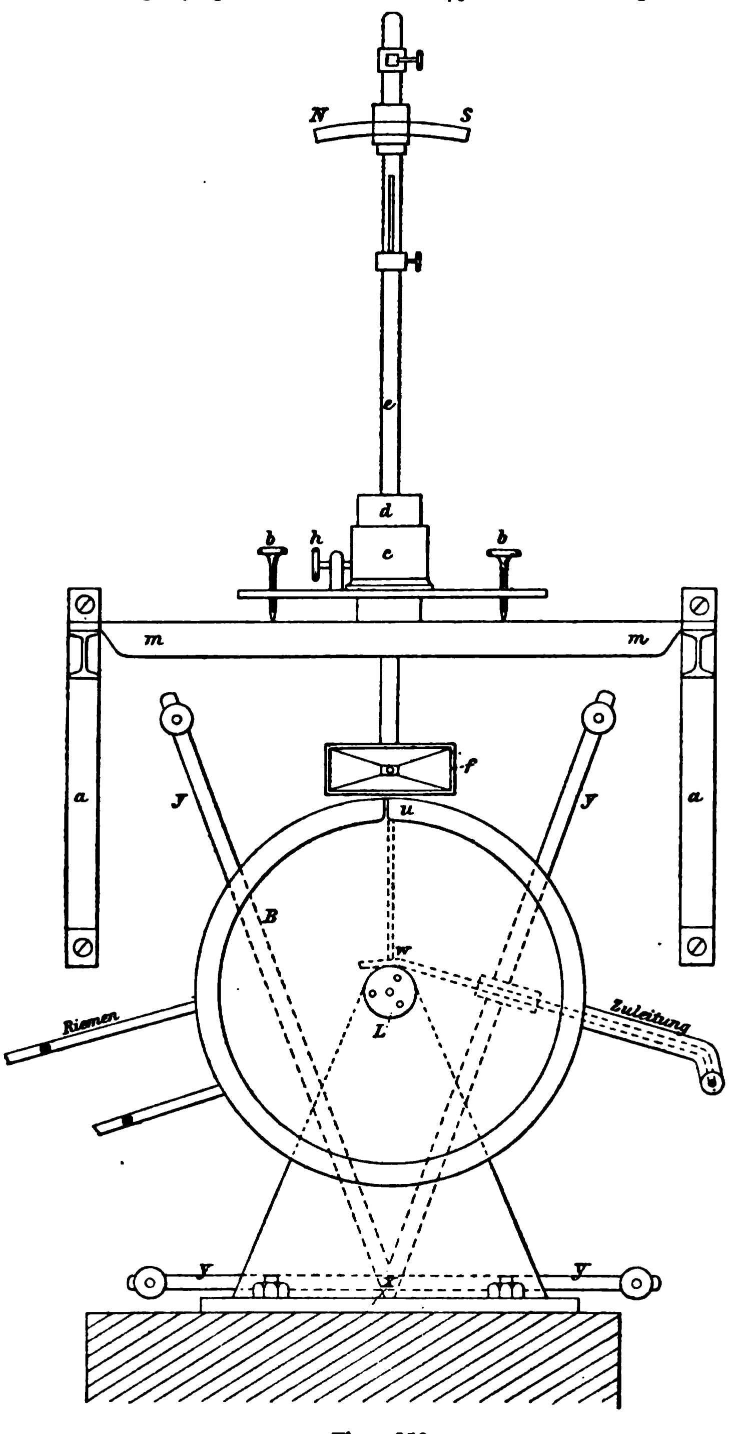
[1]) A. EICHENWALD, Phys. Ztschr. **2.** 703. 1901; **4.** 308. 1903; Ann. d. Phys. **11.** 1. 1903.

umhüllt. *M* ist das Magnetometergehäuse, *w* eine Bürste zum Laden der Stanniolbelegung (vgl. Figur 258), *D* ist eine kleine Öffnung, um bei unbeweglicher Scheibe hier eine Kontaktfeder einführen zu können und durch die Belegung *u* einen gal-



Figur 258.

vanischen Strom durchzuschicken; die magnetischen Wirkungen dieses Stromes wurden mit den Wirkungen des Konvektionsstromes direkt verglichen, da beide Ströme in ihrer Lage (abgesehen von einer 2% nicht übersteigenden Korrektion



Figur 259.

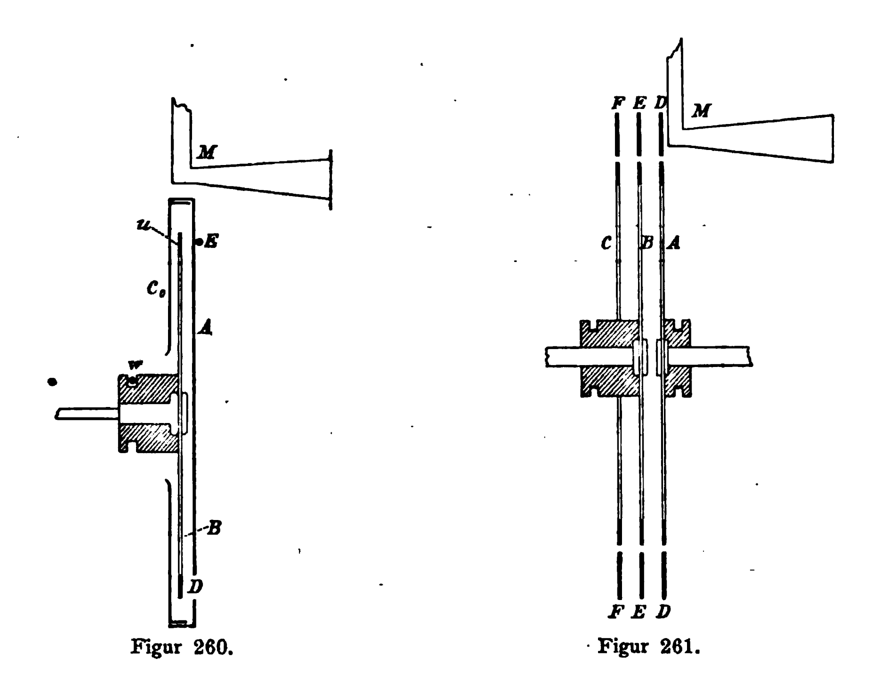
wegen ungleichmäßiger Verteilung) zusammenfallen; dadurch wurde die genaue Ausmessung der gegenseitigen Entfernung des Stromes und des Magnetometers überflüssig. E ist ein Hilfsstrom, um die Konstanz der Empfindlichekit des Magnetometers zu kontrollieren.

Ist die Kapazität der ringförmigen Belegung C, die Potentialdifferenz V und die sekundliche Umdrehungszahl n, so ist der Konvektionsstrom CVn. Beobachtet man vom Konvektionsstrom eine Ablenkung des Magnetometers a, und vom galvanischen Strom i eine Ablenkung b, so muß sein

$$\frac{CVn}{a} = \frac{i}{b} \ .$$

Die Kapazität der Belegung wurde nach der Galvanometermethode bestimmt und ergab $4{,}56 \cdot 10^{-11}$ Farad.

Die Scheibe B wurde durch eine Influenzmaschine geladen und auf einem konstanten Potential gehalten, welcher an einem kalibrierten Braunschen Elektrometer abgelesen werden konnte. Die Tourenzahl variierte von 15—150 in der Sekunde,



Figur 260. Figur 261.

die Potentialdifferenz von 1875—6250 Volt und die berechneten Werte von c ergaben sich zwischen $2{,}86 \cdot 10^{10}$ und $3{,}15 \cdot 10^{10}$; das Mittel aus 22 Versuchsreihen war $c = 2{,}99 \cdot 10^{10}$.

Bei einer anderen Anordnung wurden zwei rotierende Scheiben A und B (Figur 261) und eine feste C benutzt. Die unbeweglichen Schutzringe D, E, F hatten nicht den Zweck, ein homogenes Feld herzustellen, sondern eine vollkommenere Symmetrie des Feldes um die Rotationsachse zu erreichen, was für die Reinheit der elektrischen Konvektion wesentlich ist. Diese Symmetrie kann bei diesem offenen Kondensator durch die Stützen und das Magnetometergehäuse gestört werden.

Der Kondensator wurde in verschiedenster Weise geladen, d. h. das elektrische Feld war entweder zwischen A und B, oder zwischen B und C, oder beides zugleich, die Scheiben entweder einzeln oder gleichzeitig in gleiche oder entgegengesetzte Rotation versetzt usw. und das Magnetometer in allen diesen Fällen beobachtet.

Endlich wurden zwischen A, B und C verschiedene Dielektrika eingeschoben, wodurch die elektrische Dichte auf den Belegungen zunahm. Proportional zur elektrischen Dichte (und Kapazität) nahm auch die magnetische Wirkung des Konvektionsstromes zu.

Sodann wurden in die ringförmigen Belegungen bei stillstehenden Scheiben galvanische Ströme durchgeleitet und ihre magnetischen Wirkungen mit denen der Konvektionsströme verglichen.

Alle diese Versuche bestätigten durchweg das Resultat ROWLANDS.

Außerdem aber konnte bei dieser Anordnung, wo die beiden Belegungen eines und desselben Kondensators unabhängig voneinander bewegt werden konnten, noch folgendes experimentell bewiesen werden: 1. daß bei reiner elektrischer Konvektion die Ladungen an der Materie haften und sich mit dieser bewegen, 2. daß die magnetischen Wirkungen der in einem Kondensator sich entsprechenden Ladungen unabhängig voneinander sind, 3. daß diese Wirkungen sich superponieren und daß, endlich 4. das magnetische Feld nicht von der relativen Bewegung der Ladungen gegeneinander abhängt, denn auch in dem Falle, wo der geladene Scheibenkondensator als Ganzes wie ein starrer Körper rotiert, die magnetische Wirkung als Superposition der magnetischen Wirkungen jeder seiner Belegungen erscheint.

3. Elektrische Konvektion in Gasen.

Um den Konvektionsstrom zu steigern, schlug R. W. WOOD[1]) vor, statt der rotierenden Scheiben einen elektrisierten Gasstrom zu benutzen. Er hat auch gemeinschaftlich mit H. PENDER folgenden Versuch angestellt:

Aus einer Kohlensäurebombe strömte CO_2 in eine Glasröhre, in deren Nähe das Magnetometer aufgestellt wurde. Beim Ausströmen unter großem Druck lud sich das Gas durch Reibung positiv und bewegte sich in der Glasröhre mit einer Geschwindigkeit, die auf etwa 600 m in der Sekunde zu schätzen war. Dabei konnte man Ablenkungen des Magnetometers bis 100 Sekunden beobachten. Ob aber auch quantitative Versuche mit dieser Anordnung möglich sind, wird nicht angegeben.

Eine andere Art von Konvektionsströmen in Gasen bilden die Kathodenstrahlen, und schon H. HERTZ[2]) bemühte sich, ihre magnetischen Wirkungen nachzuweisen, aber ohne Erfolg. J. v. GEITLER[3]) erklärte diesen Mißerfolg dadurch, daß bei der HERTZschen Anordnung längs der Glasoberfläche der Röhre ein Rückströmen der Elektrizität erfolgte und so die magnetische Wirkung der Kathodenstrahlen im Außenraum kompensierte. Will man diese Wirkungen außen beobachten, so muß für eine entsprechende Ableitung der Elektrizität gesorgt werden, um den Rückstrom zu verhindern. Die Versuche von J. v. GEITLER schienen zunächst ein positives Resultat zu zeigen, später aber[4]) erwies sich dasselbe als durch einen Thermostrom vorgetäuscht.

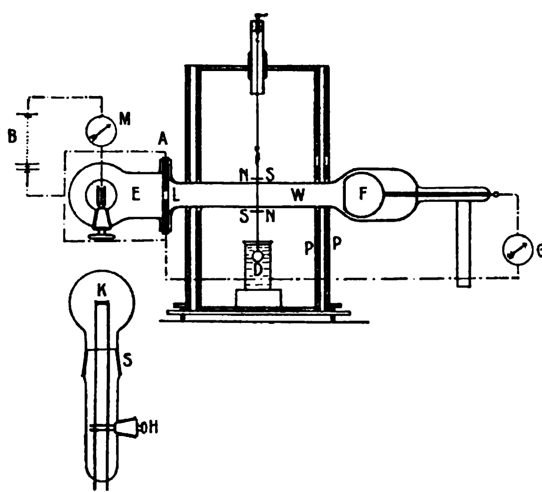
Dann hat E. KLUPATHY[5]) dieselbe Frage von neuem untersucht; er bekam zwar Ablenkungen der Magnetnadel, aber keine dauernden.

Reine Versuchsergebnisse sind von A. JOFFÉ[6]) realisiert worden. Sein Apparat (Figur 262) bestand aus einer Entladungsröhre E mit WEHNELT-Kathode K. Die

[1]) R. W. WOOD, Phil. Mag. (6) **3**. 659. 1902.
[2]) H. HERTZ, Wied. Ann. **19**. 782. 1883.
[3]) J. v. GEITLER, Ann. d. Phys. **5**. 924. 1901.
[4]) J. v. GEITLER, Ann. d. Phys. **7**. 935. 1902.
[5]) E. KLUPATHY, Ann. d. Phys. **25**. 31. 1908.
[6]) A. JOFFÉ, Ann. d. Phys. **34**. 1026. 1911.



Kathodenstrahlen traten durch eine Öffnung L in der Anode A in ein zweites innen versilbertes Rohr W und wurden von der Elektrode F abgefangen. Von der Elektrode F ging also ein Leitungsstrom weiter, der in dem Galvanometer G gemessen werden konnte. Die magnetischen Wirkungen des Kathodenstromes zwischen L und F wurden durch ein astatisches Nadelpaar NS angezeigt und beobachtet. Andererseits wurde das Kathodenbündel LF durch einen Draht mit einem galvanischen Strom ersetzt und somit beide Wirkungen miteinander verglichen.



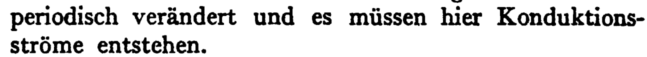
Figur 262.

Die Versuche gaben eine Übereinstimmung beider Wirkungen mit einer Genauigkeit von etwa 5%.

4. Konduktionsströme.

In den meisten oben beschriebenen Versuchen wurden nur Erscheinungen der reinen elektrischen Konvektion untersucht. Es ist aber leicht einzusehen, daß diese Reinheit in einigen Fällen dennoch verletzt wurde. Schon Rowland bemerkte, daß in seinem mit Hutchinson benutzten Apparate die Nähe der Stützen zu den geladenen rotierenden Scheiben störend wirkte, wenn die rotierende Scheibe nicht zur Erde abgeleitet war. Auch ist der ältere Apparat von Himstedt in dieser Beziehung einwandfreier als der letzte, obgleich, wie es scheint, dieser Umstand das Resultat bei ihm nicht merklich beeinflußt hat. Von den Konduktionsströmen bei der E. Adamsschen Anordnung ist schon oben gesprochen worden.

Wenn wir bei Versuchen mit elektrischer Konvektion statt volle Scheiben zu benutzen dieselben in einzelne Sektoren einteilen, so ist es klar, daß bei der Rotation die einzelnen Sektoren in verschiedenen Bedingungen sein werden, je nachdem sie einem leitenden Sektor oder einem Zwischenraum gegenüber zu stehen kommen. Die Kapazität der Sektoren und somit die elektrische Verteilung auf ihnen wird periodisch verändert und es müssen hier Konduktionsströme entstehen.



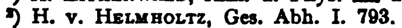
Figur 263.

A. Eichenwald[1]) konnte diese Konduktionsströme direkt mit dem Telephon nachweisen.

Entstehen solche Wechselströme in den unbeweglichen Teilen des Apparates, so üben sie natürlich auf das Magnetometer keine Wirkung aus, aber die Wechselströme in den beweglichen Sektoren kommen bei der Magnetnadel immer mit derselben Phase vorbei und können so die Ablenkung der Nadel beeinflussen.

Die magnetischen Wirkungen der Konduktionsströme wurden schon von Rowland[2]) auf folgende Weise beobachtet.

Eine vergoldete Ebonitscheibe, deren Goldüberzug durch eine Reihe feiner kreisförmiger Linien in Ringe geteilt war, die also für kleine Potentialdifferenzen

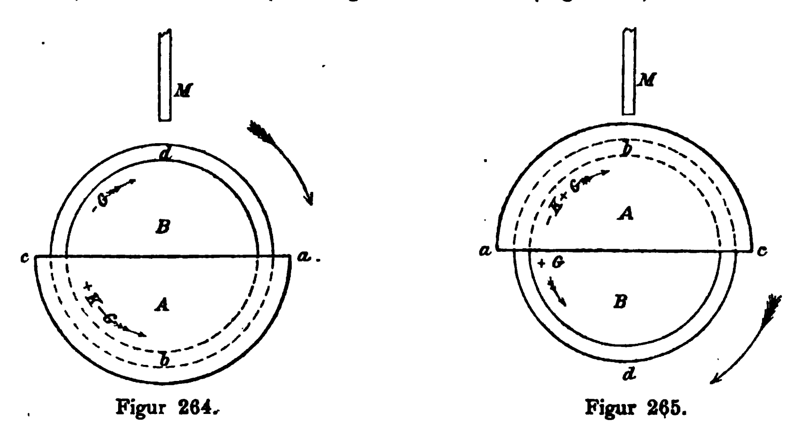



[1]) A. Eichenwald, Ann. d. Phys. 11. 25. 1903.
[2]) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. I. 793.



isoliert waren, rotierte zwischen zwei unbeweglichen Sektoren A (Figur 263). Wird der Sektor A mit positiver Elektrizität geladen und rotiert die Ebonitscheibe in der Richtung ba, so wird bei dieser Rotation in der Goldbelegung bei b immer neue negative Elektrizität gebunden und positive frei; bei a wird immer negative Elektrizität frei. Die freien Elektrizitäten neutralisieren sich durch einen Konduktionsstrom, welcher zwei Wege hat: der eine ist bca, der andere bda. Diesen letzteren konnte ROWLAND mit der Magnetnadel ns nachweisen.

Analoge Versuche hat auch A. EICHENWALD[1]) gemacht, mit der Abänderung, daß bei ihm der zur Erde abgeleitete Sektor A die Hälfte der Scheibe bedeckte und konnte entweder diametral gegenüber dem Magnetometer M (Figur 264) gestellt werden, oder auch auf der Magnetometerseite (Figur 265).



Figur 264. Figur 265.

Nehmen wir an, der Sektor A sei mit + Elektrizität geladen und die Scheibe B rotiere in der Richtung $abcd$, so haben wir bei abc eine Konvektion der negativen Elektrizität $-K$ in der Rotationsrichtung; bei a, wo die ungeladenen Teile der Scheibe B ankommen, wird immer positive Elektrizität frei und es entstehen zwei gleiche Konduktionsströme $+G$: der eine geht über abc, der andere über adc. Alle diese Ströme wirken auf das Magnetometer und wir beobachten in der Stellung (Figur 264) die Wirkung von $-G$, in der Stellung (Figur 265) die Wirkung von $-K+G$. Nun ist aber $K=2G$, wir müssen also in beiden Stellungen ganz gleiche Ausschläge des Magnetometers erhalten. Der Unterschied ist aber der, daß wir im ersten Falle das magnetische Feld von einem gewöhnlichen Strome $-G$ beobachten, im zweiten Falle aber eine Superposition eines Konduktionsstromes $+G$ und eines Konvektionsstromes $-K$.

Der Versuch bestätigt alle diese Schlüsse.

Zu bemerken ist noch, daß zwischen a und c durch die Bewegung eine Potentialdifferenz entsteht. Da der Strom von der Ordnung 10^{-5} Amp. und der Widerstand etwa 1 Ohm ist, so ist diese Potentialdifferenz von der Ordnung 10^{-5} Volt.

Eine Untersuchung der Konduktionsströme finden wir auch bei H. HERTZ[2]), welcher theoretisch zu folgenden Schlüssen gekommen ist:

1. Daß die Verteilung der Elektrizität auf der Oberfläche bewegter Leiter in jedem Augenblick eine andere ist, als der auf der Oberfläche ruhenden, übrigens in gleicher Lage sich befindenden Leiter, daß insbesondere das Potential auf der Oberfläche und also auch im Inneren nicht mehr konstant ist, und daß also ein bewegter Hohlkörper sein Inneres nicht völlig vor dem äußeren Einfluß schirmt.

2. Daß die Bewegung geladener Leiter mit beständiger Wärmeentwicklung verbunden ist, daß also kontinuierliche Bewegungen solcher Leiter nur möglich sind

[1]) A. EICHENWALD, Ann. d. Phys. 11. 26. 1903.
[2]) H. HERTZ, Wied. Ann. 13. 266. 1881.

bei Zuführung äußerer Arbeit, und daß unter dem Einfluß nur innerer Kräfte ein System solcher Leiter zur Ruhe kommen muß.

Wir können hier jetzt noch hinzufügen:

3. Daß die magnetischen Wirkungen elektrischer Konvektion von den magnetischen Wirkungen der Konduktionsströme teilweise überdeckt erscheinen, daß also die Leiter in diesem Falle eine Art Schirmwirkungen auf die magnetischen Kräfte der Konvektionsströme ausüben können.

Vergleichen wir diese Sätze mit denen der reinen elektrischen Konvektion, so erkennen wir, daß sie in einem vollständigen Gegensatze zueinander stehen.[1])

Um den zweiten oben angeführten Satz an einem Versuche zu erläutern, benutzte H. HERTZ[2]) folgende Anordnung. Er hängte eine 10 cm lange horizontale Nadel, welche an ihren Enden zwei horizontale 3 cm lange und 2 cm breite Messingplättchen trug, an einem vertikalen Drahte auf. Die Nadel konnte über einer relativ gut leitenden Spiegelplatte Torsionsschwingungen ausführen. Wurde die Nadel geladen, so entstanden bei ihrer Bewegung auf der Glasplatte Konduktionsströme, welche die Bewegung deutlich dämpften.

A. EICHENWALD[3]) wiederholte diese Versuche von H. HERTZ mit einigen Modifikationen und Ergänzungen.

Es erübrigt hier noch vor der falschen Anschauung zu warnen, daß diese Erscheinungen so verlaufen, als ob die influenzierte Ladung bei der Bewegung der influenzierenden Ladung direkt mitgeführt wird. Wir haben schon oben gesehen, daß bei reiner elektrischen Konvektion dies überhaupt nicht der Fall ist. Aber auch bei den zuletzt beschriebenen Versuchen ist die jeweilige Lage der influenzierten Ladung nicht nur durch die Lage der bewegten influenzierenden Ladung bestimmt, sondern auch von ihrer Geschwindigkeit abhängig, außerdem von der Leitfähigkeit (Relaxationszeit) des Körpers und der Verteilung dieser letzteren im betreffenden Körper; alles das ist aus den angeführten Versuchen leicht zu ersehen.

II. Bewegte Dielektrika.

1. Fingierte elektrische Konvektion.

Ganz analog der wahren elektrischen Konvektion bei bewegten Leitern ist auch die fingierte Konvektion bei bewegten Dielektrika. Auch hier gelten dieselben Bedingungen für eine reine Konvektion wie dort. Sind diese Bedingungen verletzt, so muß sich die fingierte Ladung und die Polarisation der bewegten Dielektrika mit der Zeit ändern; diese zeitliche Änderung der Polarisation wollen wir Polarisationsstrom nennen.[4])

W. C. RÖNTGEN[5]) war der erste, der gezeigt hat, daß auch der fingierte Konvektionsstrom ein Magnetfeld erzeugt. Bei ihm rotierte eine horizontale ungeladene Glas- oder Ebonitscheibe zwischen zwei geladenen Metallscheiben. Über der oberen Metallscheibe hing ein Magnetometer, dessen Ablenkungen bei Kommutation der Ladung beobachtet wurden. Der Sinn der so erhaltenen Ablenkungen war mit der Annahme von zwei fingierten Strömen, welche mit den bewegten fingierten Ladungen

[1]) Bei allen diesen Auseinandersetzungen ist noch von elektromagnetischer Induktion und den damit verbundenen Strahlungserscheinungen gänzlich abgesehen, was bei der relativ zur Lichtgeschwindigkeit immer kleinen Geschwindigkeit der bewegten Körper wohl erlaubt ist.

[2]) H. HERTZ, Wied. Ann. **13.** 1881.

[3]) A. EICHENWALD, Ann. d. Phys. **11.** 28. 1903.

[4]) Bei gegebener Feldstärke E ist εE die Erregung (proportional der Verschiebung) und $(\varepsilon - 1) E$ die Polarisation des Dielektrikums; dementsprechend wollen wir die zeitliche Änderung dieser Größen Verschiebungsstrom und Polarisationsstrom nennen.

[5]) W. C. RÖNTGEN, Berichte d. Berlin. Akad., S. 198, 1885; Wied. Ann. **35.** 264, 1888; **40,** 93, 1890.



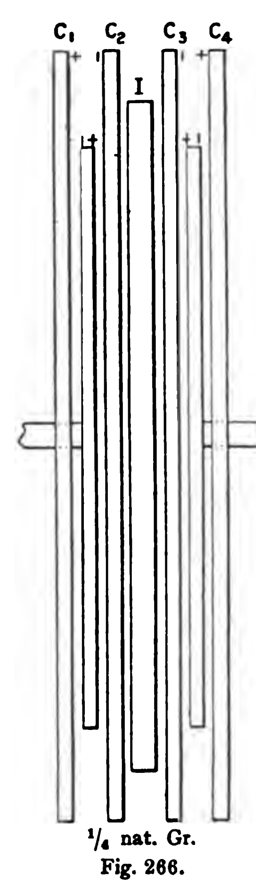
des Dielektrikums zusammenfallen, in Übereinstimmung. Da diese beiden fingierten Ströme von entgegengesetztem Zeichen sind und nur die Differenz ihrer magnetischen Wirkungen am Magnetometer beobachtet wird, so sind die Ablenkungen der Magnetnadel natürlich meistens klein. Bei einer Potentialdifferenz von etwa 10000 Volt und 100 Umdrehungen in der Sekunde erhielt RÖNTGEN einen doppelten Ausschlag der Nadel beim Kommutieren von 2—3 mm bei 229 cm Skalenabstand. Wenn auch diese Wirkung jedesmal zu beobachten war, so war ihre Größe dennoch nicht sicher genug, um quantitative Messungen vornehmen zu können. Solche Messungen bekommen aber hier ein besonderes Interesse, weil gerade für die Dielektrika die elektromagnetische Theorie für bewegte Körper von C. MAXWELL und H. HERTZ einerseits und die Elektronentheorie von H. LORENTZ andererseits verschiedene Resultate erwarten lassen.

Nach der Theorie von H. HERTZ[1]) nämlich wird vorausgesetzt, daß „der elektrische und magnetische Zustand des raumerfüllenden Mediums für jeden Punkt vollständig bestimmt sei durch je eine einzige Richtungsgröße" und daß also „der hypothetisch im inneren der ponderablen Materie vorausgesetzte Äther sich nur zugleich mit dieser bewege". — Nach dieser Theorie müssen daher die magnetischen Wirkungen der im elektrostatischen Felde bewegten Dielektrika von der elektrischen Erregung εE herrühren. Nach der Theorie von H. LORENTZ dagegen wird der fingierte Konvektionsstrom von den fingierten Ladungen des Dielektrikums gebildet und seine magnetischen Wirkungen müssen daher von der Polarisation $(\varepsilon - 1)\, E$ abhängen. Bemerken wir, daß das Verhältnis dieser zwei Größen, nämlich $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$ (bei $\mu = 1$) dem bekannten „Mitführungskoeffizienten" von FRESNEL[2]) $\frac{n^2 - 1}{n^2}$, wo n den Berechnungskoeffizienten bedeutet, gleich ist, so sehen wir sofort, daß die Versuche über die magnetischen Wirkungen bewegter Dielektrika und die FIZEAUschen[3]) Versuche über den Einfluß bewegten Wassers auf die Lichtgeschwindigkeit in naher Verwandtschaft zueinander stehen. In der Tat hat schon RÖNTGEN bei seinen oben beschriebenen Versuchen sich die Frage gestellt, „ob dasjenige Medium, in welchem die dielektrische Polarisation stattfindet, die Bewegungen der ponderablen Teilchen vollständig mitmacht oder sich ähnlich wie der Lichtäther nach FRESNELS Ansicht verhält". Es gelang aber W. RÖNTGEN nicht zu einem entscheidenden Resultate über diese Frage zu kommen. In der jüngsten Zeit ist diese Lücke durch die Versuche von H. PENDER und A. EICHENWALD ausgefüllt.

H. PENDER[4]) untersuchte nicht direkt das magnetische Feld der fingierten Konvektionsströme, sondern fand es bequemer, ihre Induktionswirkungen nach der CRÉMIEUschen Methode zu beobachten, ganz ebenso wie bei den Versuchen über den ROWLAND-Effekt. Sein Apparat (Figur 266) bestand aus zwei vertikal aufgestellten Kondensatoren, zwischen denen sich die sekundäre Induktionsspule I befand. In jedem Kondensator rotierte eine Ebonitscheibe von 30,5 cm Durchmesser und 0,8 cm Dicke. Bei wechselnder Ladung der Kondensatoren entstanden auf den Oberflächen der rotierenden Scheiben vier fingierte Konvektions-Wechselströme, welche in der Spule Induktionsströme erzeugten; diese letzteren wurden durch einen synchronen Kommutator gleichgerichtet und in einem empfindlichen Galvanometer beobachtet. Bei dieser Anordnung waren aber die Ablenkungen zu klein, und erst nachdem H. PENDER beide Scheiben zusammen in einem der zwei Kondensatoren

[1]) H. HERTZ, Wied. Ann. **41**. 369. 1890; Ges. Abh. II. 256.
[2]) FRESNEL, Oeuvres comp. II. 627 (Paris, 1868).
[3]) FIZEAU, Compt. Ren. **33**. 349. 1851; Ann. d. Chim. et de Phys. (3) **57**. 385. 1859. MICHELSON AND MORLEY, Americ. Journ. of Science (3). **31**. 377. 1886.
[4]) H. PENDER. Phil. Mag. (6) **5**. 42. 1903.

rotieren ließ, also eine Scheibe von doppelter Dicke, nämlich $d = 1{,}6$ cm benutzte, erhielt er bei einer Potentialdifferenz von 7470 Volt (gegenseitiger Abstand der Belegung 2,65 cm) und 57,8 Umdrehungen in der Sekunde einen doppelten Galvanometer-Ausschlag $2D = 4{,}5$ mm (Galvanometerempfindlichkeit 10^{-10} Amp.). Die nach den Anschauungen der Elektronentheorie gemachten Rechnungen ergaben einen Ausschlag von 4,85 mm, was dem beobachteten Wert sehr nahe kommt. H. Pender bemerkt dazu, daß eine größere Genauigkeit in der Übereinstimmung der Theorie mit den Beobachtungen nicht erwartet werden konnte, weil die Rechnung ein homogenes elektrisches Feld voraussetzt, welche Bedingung bei dem Versuche mit einer Scheibe ohne Schutzring gerade an den Stellen, wo der Konvektionsstrom am größten ist, nämlich an den Rändern der Scheibe, sicherlich nicht erfüllt war. Dessen ungeachtet können wir in diesen Versuchen eine Bestätigung der Lorentzschen Theorie sehen, denn nach der Maxwell-Hertzschen Theorie würden wir bei $\varepsilon = 2{,}5$ einen 1,5 mal größeren Ausschlag, also $2D = 7{,}27$ erwarten.



1/4 nat. Gr.
Fig. 266.

A. Eichenwald[1]) bevorzugte, ebenso wie bei seinen Versuchen mit bewegten Leitern, auch bei den Versuchen über bewegte Dielektrika die direkte magnetometrische Methode zu benutzen, wo nur statische elektrische wie magnetische Felder erzeugt und beobachtet werden; er benutzte auch denselben oben beschriebenen Apparat, bei dessen Einrichtung ja auch diese Versuche vorgesehen waren.

Die zahlreichen von A. Eichenwald angestellten Versuche beziehen sich auf folgende Fälle:

In einem geladenen Kondensator werden bewegt

1. die Belegung bei stillstehendem Dielektrikum (wahre Konvektion);

2. das Dielektrikum allein (fingierte Konvektion);

3. das Dielektrikum mit der einen Belegung, indem die andere Belegung stillsteht, und endlich

4. es wird der Kondensator als Ganzes bewegt, das Dielektrikum mit den beiden Belegungen.

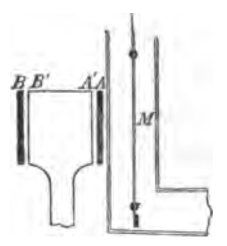
In allen diesen Fällen wurden die magnetischen Wirkungen der Konvektionsströme mit denen der galvanischen Ströme verglichen, welche besondere an die entsprechenden Flächen angelegte ringförmige Stanniolbelegungen durchflossen. Ist S die Oberfläche eines Ringes, σ die Oberflächendichte der wahren, fingierten oder freien Elektrizität und n die Umdrehungszahl, so ist $S\sigma n$ der Konvektionsstrom. Beobachtet man beim Konvektionsstrom beim Kommutieren der Ladung einen doppelten Ausschlag a und einen entsprechenden Ausschlag b beim Kommutieren des dieselbe Ringfläche durchströmenden galvanischen Stroms i, so muß sein

$$\frac{S\sigma n}{a} = \frac{i}{b}\,.$$

Bei diesen Versuchen variierten die Potentialdifferenz von 4000—10000 Volt, die Umdrehungszahl von 64—130 in der Sekunde und die Ausschläge von 2—9 mm bei 2 m Skalenabstand. Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Größen a ist bis auf etwa 5% zu schätzen.

[1]) A. Eichenwald, Phys. Ztschr. **4**. 308. 1903; Ann. d. Phys. **11**. 421. 1903; **13**. 919. 1904.

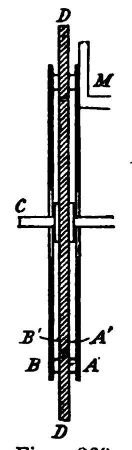
Um größere Ablenkungen zu erhalten, benutzte A. EICHENWALD eine andere Versuchsanordnung: der Kondensator bestand aus zwei ringförmigen Stanniolbelegungen von 25 cm Durchmesser und 1,5 cm Breite; zwischen diesen konnte eine Hartgummischeibe rotieren, welche am Rande 1,25 cm dick war, in der Mitte aber nur etwa 0,5 cm, so daß sich am Rande ein 1,5 cm breiter Hartgummiring bildete und als Dielektrikum zu den ringförmigen Belegungen diente. In der Figur 267, wo nur der obere Teil $A'B'$ dieser Scheibe im Durchschnitt gezeichnet ist, sieht man, daß das kleine Magnetometer M jetzt so angehängt werden konnte, daß der in der Fläche A' fingierte Konvektionsstrom auf beide Nadeln in derselben Richtung wirke. Die Belegung A und das Magnetometergehäuse wurden an Erde gelegt, B — wurde geladen. Mit dieser Anordnung konnte A. EICHENWALD Ablenkungen der Magnetnadel bis 44,8 mm beobachten und so die Proportionalität der magnetischen Wirkungen des fingierten Konvektionsstroms der Potentialdifferenz (von 1220 bis 12200 Volt) und der Geschwindigkeit (von 71—140 Umdrehungen in der Sekunde) der Bewegung mit einer Genauigkeit von etwa 5 % leicht nachweisen.



Figur 267.

Allerdings haben diese Messungen nur relative Bedeutung.

Für absolute und möglichst genaue Messungen diente aber ein anderer Apparat (Figur 268). In einer möglichst ebenen Hartgummiplatte DD von 40 cm Höhe, 30 cm Breite und ca. 1 cm Dicke wurde in der Mitte eine kreisrunde Scheibe $A'B'$ von 25 cm Durchmesser herausgeschnitten. Die Scheibe war mit einer Achse CC aus hartem Messing versehen und konnte in Achsenlager rotieren. Zu beiden Seiten der Platte DD waren zwei Messingscheiben A und B von 31 cm Durchmesser und 3,3 mm Dicke angebracht, welche die Belegungen des Kondensators bildeten. Die Innenseiten dieser Messingscheiben waren sorgfältig abgedreht und hochpoliert; ihr gegenseitiger Abstand war 1,17 cm. In der Messingscheibe A war oben eine 2 cm breite radiale Furche gemacht, um das Magnetometergehäuse möglichst nahe (bis auf 8 mm) an die rotierende Scheibe heranbringen zu können, ohne aber die Scheibe A zu berühren. Eine Drahtwindung am Magnetometergehäuse erlaubte einen Hilfsstrom durchzuschicken und so die Empfindlichkeit der Magnetnadel zu kontrollieren.



Figur 268.

Aus vier Versuchsreihen bei Potentialdifferenzen von $V = 7110$ und 8370 Volts und bei Geschwindigkeiten von $n = 100{,}1$ bis 102,5 Umdrehungen in der Sekunde ergab sich ein Mittelwert der Magnetometer-Ablesungen

$$a = 1{,}357 \cdot 10^{-5}\, V \cdot n \quad .$$

Um dieses Resultat mit der Theorie zu vergleichen, wurde die Hartgummischeibe herausgenommen und an derselben Stelle eine Holzscheibe von genau denselben Dimensionen angebracht, an deren beiden Oberflächen 20 isolierte Kupferdrähte von 0,35 mm Durchmesser eingebettet waren, so daß sie konzentrische Kreise bildeten. Durch jeden einzelnen dieser Drähte wurden Ströme von bekannter Intensität geleitet und die entsprechenden Ablenkungen der Magnetnadel beim Kommutieren beobachtet. Es seien die Wirkungen dieser Kreisströme vom Radius r auf den Flächen A' und B' gleich

$$A' = i\, f_1(r) \quad \text{und} \quad B' = i\, f_2(r) \quad .$$

Ein Konvektionsstrom andererseits wird an derselben Stelle r, wenn die Oberflächendichte der fingierten Ladung σ und die Umdrehungszahl der Hartgummischeibe n mal in der Sekunde ist, eine Wirkung

$$d a = 2 \pi r \cdot d r \cdot \sigma n\, \mathfrak{f}(r)$$

ausüben; die gesamte Wirkung der Konvektionsströme auf beiden Seiten der Scheibe wird also

$$a = 2\,n\,\sigma\,n \int_0^{r_0} [f_1(r) - f_2(r)]\, r \cdot d\,r = \frac{2\pi\,\sigma\,n}{i} \int_0^{r_0} (A' - B')\, r \cdot d\,r \quad ,$$

Das Integral wurde graphisch unter Anbringung der üblichen Randkorrektion (Kondensator mit Schutzring) ausgewertet. Für die Oberflächendichte σ muß gesetzt werden

$$\sigma = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \, \frac{V}{d + \varepsilon(d_0 - d)} \quad .$$

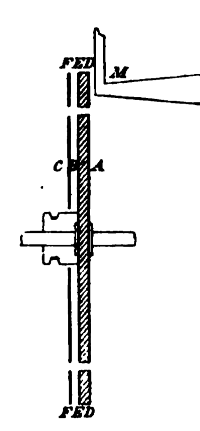
Hier bedeutet d die Dicke der Scheibe ($d = 1{,}019$ cm) und $(d_0 - d)$ die Gesamtdicke beider Luftschichten, also $(d_0 - d) = 0{,}173$ cm; die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2{,}98$. Endlich war der Strom $i = 9{,}957 \cdot 10^{-8}$ Amp. Aus diesen Daten ergab sich der zu erwartende Ausschlag

$$a = 1{,}325 \cdot 10^{-5}\, Vn \quad .$$

also nur um etwa 2,5 Proz. kleiner als der oben angeführte beobachtete. Eine genauere Prüfung aller Fehlerquellen gab für den wahrscheinlichen Fehler etwa 2,7 Proz. Die den Rechnungen zugrunde gelegte Theorie wird also durch den Versuch ziemlich genau bestätigt.

2. Bewegter Kondensator.

A. Eichenwald hat auch den Fall untersucht, wo eine dielektrische Scheibe zusammen mit ihren beiden Belegungen rotierte; da in diesem Falle die Stanniolbelegungen einfach auf die rotierende Scheibe aufgeklebt werden konnten, so fallen hier alle Unsicherheiten der Rechnung, die die Luftbewegung geben könnte, wegen Fehlen eines Luftzwischenraumes von selbst ab. Bei praktischer Ausführung des Versuches muß nur der Umstand berücksichtigt werden, daß die geladene und nicht zur Erde abgeleitete Belegung des Kondensators sich von beiden Seiten ladet. Um das zu verhindern, war die Versuchsanordnung folgendermaßen getroffen: AB (Figur 269) ist die rotierende Scheibe, ED ihre Schutzringe; AD wird geerdet, BE und noch eine unbewegliche Scheibe CF werden auf gleiches Potential geladen. Es bildet sich somit ein elektrisches Feld lediglich zwischen A und B, nicht aber zwischen B und C; geladen bleiben also nur die inneren Flächen von A und B.



Figur 269.

Läßt man AB rotieren, so bildet sich auf jeder Fläche eine wahre (εE) und eine fingierte ($[\varepsilon - 1]\,E$) elektrische Konvektion, welche von entgegengesetzten Zeichen sind. Die beobachtete magnetische Wirkung wird also von ihrer Differenz, d. h. von der freien (E) elektrischen Konvektion abhängen. Nun ist die freie Ladung bei gegebener Potentialdifferenz der Belegungen von der Dielektrizitätskonstante des Zwischenmediums unabhängig; dasselbe muß auch für die magnetischen Wirkungen der freien elektrischen Konvektion gelten. Die Versuche von A. Eichenwald mit Hartgummi und Glas als Dielektrikum bestätigten auch diesen Satz.

Diese Versuchsanordnung hat noch den Vorzug, daß die Versuche nicht mit so großer Genauigkeit gemacht werden brauchen wie die vorausgehenden, wo das Dielektrikum allein rotiert, um zwischen der Hertzschen und der Lorentzschen Theorie zu unterscheiden, denn nach der Hertzschen Theorie würden wir in diesem Falle überhaupt keine magnetischen Wirkungen beobachten können; die Versuche

entscheiden also unzweideutig gegen die HERTZsche und zugunsten der LORENTZschen Theorie. Außerdem ist aus der Versuchsanordnung unmittelbar klar, daß, wenn wir überhaupt von einem Zwischenmedium Äther sprechen wollen in dem Sinne, wie es in den Theorien von MAXWELL, HERTZ und LORENTZ gebraucht wird, so müssen wir diesen Äther als ruhend annehmen, und zwar muß der Äther als ruhend nicht nur in der Umgebung bewegter Körper angenommen werden, sondern auch im Inneren der bewegten Dielektrika selbst.

3. Polarisationsstrom.

Unter Polarisationsstrom wollen wir die zeitliche Anordnung der elektrischen Polarisation im Dielektrikum verstehen. Im Gegensatz zu dem Verschiebungsstrom, d. h. der zeitlichen Änderung der elektrischen Erregung, kann der Polarisationsstrom allein nur in bewegtem Körper entstehen und nämlich dann, wenn das elektrische Feld relativ zum bewegten Körper sich mit der Zeit ändert, dabei aber relativ zum unbewegten Punkte (relativ zum Äther) konstant bleibt.[1]) Der Polarisationsstrom im Dielektrikum ist in dieser Beziehung ganz analog dem Konduktionsstrom in den Leitern (vgl. oben p. 352).

Denken wir uns z. B. in den Figuren 264 und 265 die rotierende Scheibe aus einem Dielektrikum gemacht, so muß in dem Punkte, wo die Teile der Scheibe bei der Bewegung derselben in ein anderes elektrisches Feld kommen, die Polarisation der Scheibe sich ändern; hier werden also die Polarisationsströme entstehen.

Einen sehr allgemeinen Fall der Entstehung der Polarisationsströme erhalten wir, wenn ein Rotationskörper um seine Achse rotiert, das elektrische Feld aber um diese Achse nicht symmetrisch angeordnet ist.

Versuche über magnetische Wirkungen der Polarisationsströme hat W. RÖNTGEN[2]) in folgender Weise angestellt:

Eine horizontale Ebonitscheibe von 16 cm Durchmesser und 0,5 cm Dicke rotiert um eine vertikale Achse zwischen zwei unbeweglichen ringförmigen Stanniolbelegungen. Die untere Belegung ist in zwei voneinander isolierte Halbringe eingeteilt, welche immer entgegengesetzt geladen werden; die obere Belegung ist dauernd zur Erde abgeleitet. Bei jeder Umdrehung der Scheibe wechselt in derselben die Polarisation zweimal ihr Zeichen und es entstehen an der Trennungslinie der Halbringe zwei vertikale Polarisationsströme, welche entgegengesetzt gerichtet sind. Dicht über der oberen Belegung ist eine empfindliche Magnetnadel aufgehängt; ihre Mitte befindet sich in der Verlängerung der Drehungsachse, und ihre Richtung ist parallel mit der Trennungslinie der Halbringe. Beide Polarisationsströme müssen auf die Nadel in gleichem Sinne wirken. Beim Kommutieren der Ladung während der Rotation der Scheibe erhielt RÖNTGEN in der Tat einen Ausschlag der Magnetnadel, aber der war sehr klein: etwa 1,5 mm bei 3 m Skalenabstand und erst nach einer großen Übung „konnte RÖNTGEN bei seinen letzten Versuchen die Ablenkungsrichtung fast ausnahmslos richtig angeben". Aus dieser Beschreibung ist zu ersehen, daß es wünschenswert war, erstens eine größere Sicherheit in der Beobachtung zu erzielen und zweitens quantitative Resultate zu erhalten, welche einen Vergleich mit der Theorie erlauben. Deshalb unternahm A. EICHENWALD diese Untersuchung von neuem und zwar mit demselben Apparate, welcher oben beschrieben ist.

A. EICHENWALD hat zwei verschiedene Versuchsanordnungen benutzt, wir begnügen uns aber hier, die zweite zu beschreiben, welche genauere Resultate zu erzielen erlaubte, umsomehr als beide Anordnungen im Prinzip nicht verschieden waren.

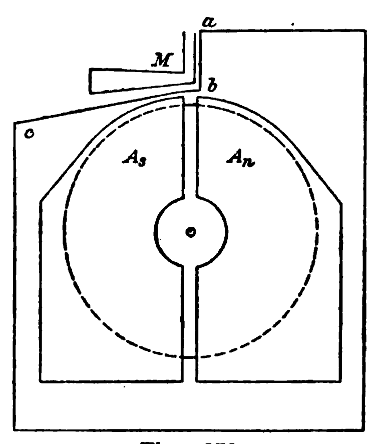
---

[1]) Es wird hier von Induktionswirkungen und Strahlungserscheinungen abgesehen, was bei den praktisch vorkommenden kleinen Geschwindigkeiten zulässig ist.

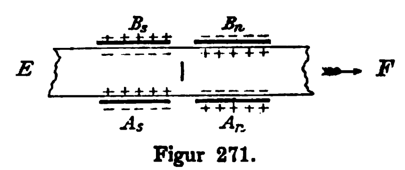
[2]) W. C. RÖNTGEN, Sitzungsbericht d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 195. 1885; Rep. d. Phys. 21. 521. 1885.



In der Figur 270 ist *a b c* eine Hartgummiplatte, deren mittlerer Teil die rotierende Scheibe von 25 cm Durchmesser bildet (vgl. oben Figur 269). Von beiden Seiten der Platte sind die Belegungen A und B angeschraubt, deren jede aus zwei durch einen vertikalen Schlitz getrennten Hälften besteht. Ladet man die Belegungen in der in Figur 271 angedeuteten Weise, nämlich so, daß die Felder zwischen An, Bn einerseits und As,[1] Bs andererseits entgegengesetzt gerichtet sind, so muß bei der Bewegung der Scheibe in der Pfeilrichtung EF in derselben eine zeitliche Änderung der fingierten Ladungsdichte eintreten und also ein Polarisationsstrom entstehen. In dem in Figur 271 gezeichneten Falle wird die Richtung dieses Stromes von A nach B sein. Freilich entstehen diese Polarisationsströme zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Stellen des bewegten Körpers, aber im Raume bleiben diese Ströme stehen, sowie auch das von ihnen erzeugte Magnetfeld. Um die magnetischen Wirkungen dieses Stromes zu beobachten, wurde das Magnetometer über der Scheibe so angeordnet, daß die Gleichgewichtslage der Magnetnadel auch in der Richtung parallel zu AB fiel.



Figur 270.



Figur 271.

Die Beobachtung geschah ganz ebenso wie bei den oben beschriebenen Versuchen mit dem fingierten Konvektionsstrom.

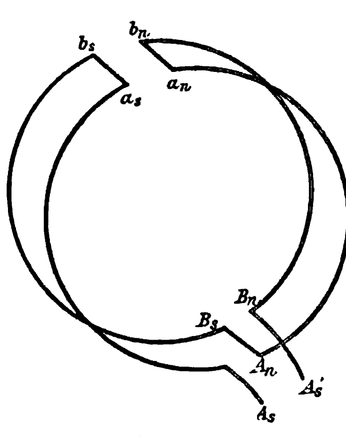
Die Potentialdifferenzen waren zwischen 6720 und 7360 Volts und die Umdrehungszahl der Scheibe 100, Ablenkungen der Magnetnadel bei 2,3 m Skalenabstand — 5—6 mm. Als Mittelwert aller Versuche konnte eine Ablenkung

$$a = 7{,}84 \cdot 10^{-6}\, V \cdot n$$

festgestellt werden.

Sodann wurde die Hartgummischeibe herausgenommen und durch eine Holzscheibe mit eingekitteten Kupferdrähten ersetzt, welche den Weg des fingierten Konvektionsstromes und des Polarisationsstromes in der rotierenden Hartgummischeibe nachahmen. In der Figur 272 ist ein solcher Draht dargestellt. Der galvanische Strom durchläuft diesen Draht in der Richtung

$$\underline{A_s\, a_s}\; \overline{}\; \underline{b_s\, B_s}\; \underline{A_n\, a_n}\; \underline{b_n\, B_n}\; A_s' \quad \text{mit Überstrichen über } a_s\, b_s,\ B_s\, A_n,\ a_n\, b_n,\ B_n\, A_s' .$$



Figur 272.

Die unterstrichenen Teile dieses Stromkreises entsprechen den fingierten Konvektionsströmen, welche die rotierende Hartgummischeibe bei ihrer Bewegung zwischen den Belegungen $A_s B_s$ und $A_n B_n$ bildet. Die durch einen oberen Strich verbundenen Teile entsprechen den Polarisationssströmen in dem Zwischenraume, wo das elektrostatische Feld zwischen A und B sein Zeichen wechselt.

Bei dieser Versuchsanordnung bilden die fingierten Konvektionsströme zusammen mit den Polarisationsströmen einen geschlossenen Stromkreis ganz in derselben Weise, wie es unser galvanischer Stromkreis tut

Es wurde nun die Wirkung einer Reihe solcher galvanischer Ströme von verschiedenem Durchmesser auf die Magnetnadel untersucht und wie im vorigen Versuche die Summe $\Sigma f(r)\, r \cdot dr$ gebildet.

Aus diesen Daten ergab sich der berechnete Ausschlag der Nadel

$$a = 7{,}20 \cdot 10^{-6} \cdot V \cdot n \quad ,$$

also um etwa 8,5 % kleiner als der beobachtete.

Berücksichtigt man den Umstand, daß in diesem Falle die galvanischen Ströme nicht so genau den Weg der Polarisationsströme nachahmen können, wie es bei den Versuchen mit der fingierten Konvektion der Fall war, so muß diese Übereinstimmung als eine genügende angesehen werden.

Auch diese Versuchsresultate sprechen also gegen die HERTZsche Theorie, nach welcher alle beobachteten Ausschläge etwa um 50 % größer sein sollten, was sicher außerhalb der möglichen Versuchsfehler liegt.

III. Rotationsapparate.

Detaillierte Beschreibungen der von den verschiedenen Forschern benutzten Apparate können hier nicht gegeben werden; man findet sie in den Originalabhandlungen. Da aber die Apparate einander sehr ähnlich sind und womöglich noch für andere analoge Untersuchungen dienen könnten, so, meine ich, werden einige kurze Angaben über ihre Konstruktionsprinzipien hier nicht überflüssig sein.

Den großen Geschwindigkeiten, die bei diesen Versuchen nötig sind, ist wegen der auftretenden Zentrifugalkraft eine Grenze gestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die in den rotierenden Scheiben auftretenden Spannungen lediglich von der Randgeschwindigkeit abhängen und zwar dem Quadrat derselben proportional sind.

Hat man also große Umdrehungsgeschwindigkeiten zur Verfügung, so können und müssen die Scheibendurchmesser klein genommen werden; dann kommt man aber mit dem Magnetometer zu nahe an die Achse, was in magnetischer Hinsicht nicht wünschenswert ist. Andererseits haben große und schwere Scheiben den Nachteil, viel Zeit beim Anlauf in Anspruch zu nehmen. Es muß also ein mittlerer Scheibendurchmesser gewählt werden; in den oben angeführten Apparaten ist dieser von 20 bis etwa 35 cm.

Die größte bei jetzigen Mitteln erreichbare Geschwindigkeit bei Scheiben aus Chrom-Nickelstahl mit einer Festigkeit von ca. 100 kg/mm² ist etwa 600 m in der Sekunde. In den oben angeführten Versuchen, wo Stahl wegen seiner magnetischen Eigenschaften nicht gebraucht werden konnte, waren die Geschwindigkeiten in maximo 150 m in der Sekunde.

Die Scheiben müssen sehr sorgfältig ausbalanziert werden, d. h. ihr Schwerpunkt muß möglichst genau mit der Rotationsachse zusammenfallen, sonst treten heftige Erschütterungen des ganzen Apparates auf, die Achsen werden verbogen und die Achsenlager schnell erwärmt. Da bei der Konstruktion und Dimensionierung der Scheiben und Achsen dieselben leitenden Gesichtspunkte gelten wie bei den modernen schnellaufenden Dampfturbinen, so verweisen wir auf das Werk von A. STODOLA[1]), wo man alle diese Angaben und auch die Literatur finden kann.

Will man Stahlachsen vermeiden, so können Achsen aus hartem Messing (Tomback) benutzt werden. Die Achsenlager werden mit weichem Weißmetall ausgefüllt und mit einer Schmiervorrichtung versehen; Kugellager scheinen nicht praktisch zu sein.

Die Stützen und der untere Teil des Apparates müssen möglichst solide gebaut werden, womöglich auf einem schweren Steinpfeiler angeschraubt stehen. Damit

---

[1]) A. STODOLA, Die Dampfturbinen. 4. Aufl. 242 u. folg. Berlin 1910.



die unvermeidlichen Erschütterungen bis zum Magnetometer oder bei der Pender-schen Anordnung bis zur Induktionsspule sich nicht fortpflanzen, genügt es, diese letzteren auf einer Wandkonsole zu befestigen, aber ohne daß sie die Teile des Rotationsapparates irgendwo berühren.

Die Konstruktion des Magnetsystems ist ebenso wie bei Galvanometer zu wählen.

Bei der Rotation der Scheiben entstehen ziemlich starke Luftbewegungen, welche die einzelnen Teile des Apparates verschieben können. Sind diese Teile magnetisch (einige Sorten von Hartgummi, Mikanit), so erhält man Ablenkungen des Magnetometers. Es muß also für möglichst feste Lage aller Teile gesorgt werden.

Schwacher Magnetismus der Scheiben schadet nicht. Bei langsamem Drehen der Scheibe geht zwar die Magnetnadel hin und her, aber bei rascher gleichförmiger Rotation stellt sie sich in einer Mittellage ein.

Foucaultsche Ströme werden leicht durch Herabsetzen der Leitfähigkeit oder entsprechend geführte Schlitze in den Belegungen vermieden.

Sehr störend sind die Thermoströme, welche fast in allen Teilen des Rotationsapparates entstehen und das langsame Wandern der Magnetnadel bewirken; sie müssen entweder vermittelst Schlitzen oder isolierender Zwischenlagen (Papier) fern vom Magnetometer gehalten werden; auch ist es nützlich, das letztere mit Watte und Karton zu umhüllen.

Bei den beträchtlichen Potentialdifferenzen, die hier vorkommen, muß natürlich auf Isolation besondere Sorgfalt verwendet werden. Namentlich Spitzenwirkungen sind schädlich,[1]) da sie, abgesehen vom Elektrizitätsverlust, außerdem noch elektrische Ströme bilden, welche auf das Magnetometer wirken können. Ganz feine Spitzen in den Stanniolbelegungen werden durch Bestreichen mit warmem Paraffin oder dergleichen unschädlich gemacht.

Konduktionsströme, wie schon oben angeführt, werden durch symmetrisches Anordnen aller in der Nähe der rotierenden Scheibe sich befindenden Leiter vermieden.

Selbstverständlich sind bei genauen Versuchen unbewegliche Schutzringe wie für die Belegungen so auch für das Dielektrikum notwendig.

IV. Zusammenstellung der Resultate.

Wie weit die angestellten Versuche mit der Theorie in Übereinstimmung stehen, zeigt folgende Tabelle. Sie enthält die aus den verschiedensten Versuchen und von verschiedenen Beobachtern berechneten Werte der universellen Konstante c.

Das große Versuchsmaterial, das wir jetzt besitzen, erlaubt uns mit Sicherheit zu behaupten:

1. Bei der Bewegung der Körper im elektrostatischen Felde entstehen im allgemeinen Konvektions-, Konduktions- und Polarisationsströme; alle diese Ströme sind in bezug auf magnetische Wirkungen den Wirkungen eines galvanischen Stromes von gleichem numerischen Betrage völlig äquivalent.

2. Im bewegten Leiter bildet die wahre Elektrizität den Konvektionsstrom, in einem Dielektrikum ist das die fingierte Elektrizität. Das stimmt mit den Anschauungen der Elektronentheorie überein.

3. Im Falle reiner elektrischer Konvektion sind die Bewegungen und die magnetischen Wirkungen der bewegten Ladungen unabhängig voneinander; sie superponieren sich einfach. Die Ladungen haften an der Materie.

4. Alle beobachteten Ströme bilden stets geschlossene Stromkreise.

5. Die Versuche sind mit der Annahme eines überall, auch in den bewegten Dielektrika, ruhenden Äthers im Einklange.

---

[1]) Vgl. A. Eichenwald, Ann. d. Phys. 11. 13. 1903



Beobachter	von bis	Mittelwert	Methode
1. Wahre elektrische Konvektion.			
H. ROWLAND u. C. HUTCHISON	2,26—3,78 · 10^{10}	3,19 · 10^{10}	direkt
H. PENDER	2,75—3,23 · 10^{10}	3,05 · 10^{10}	Induktion
	2,92—3,04 · 10^{10}	3,00 · 10^{10}	"
A. EICHENWALD	2,86—3,15 · 10^{10}	2,99 · 10^{10}	direkt
F. HIMSTEDT	2,70—3,29 · 10^{10}	3,04 · 10^{10}	"
F. HIMSTEDT	2,68—3,24 · 10^{10}	2,99 · 10^{10}	"
V. KARPEN	2,70—3,50 · 10^{10}	2,90 · 10^{10}	Induktion
2. Fingierte elektrische Konvektion.			
H. PENDER	—	3,23 · 10^{10}	Induktion
A. EICHENWALD	2,90—2,95 · 10^{10}	2,93 · 10^{10}	direkt
3. Es wird eine Belegung des Kondensators mit dem Dielektrikum bewegt.			
A. EICHENWALD	2,83—3,16 · 10^{10}	2,98 · 10^{10}	direkt
4. Es wird der Kondensator als Ganzes bewegt.			
A. EICHENWALD	2,96—3,19 · 10^{10}	3,06 · 10^{10}	direkt
	2,88—3,05 · 10^{10}	2,99 · 10^{10}	"
5. Der Polarisationsstrom.			
A. EICHENWALD	—	2,76 · 10^{10}	direkt

Noch eine wichtige Bemerkung muß hinzugefügt werden:

Die in verschiedenen Versuchen benutzten Geschwindigkeiten der Ladungen übertreffen nicht $1{,}5 \cdot 10^4$ cm/sec.; das Verhältnis $\beta = \frac{v}{c}$ war also höchstens $0{,}5 \cdot 10^{-6}$. Die besten Versuche waren mit einem möglichen Fehler von etwa 3% behaftet. Wenn also die Versuche die Abhängigkeit des Magnetfeldes der elektrischen Konvektion von der ersten Potenz des β festzustellen erlauben, so sind sie gar nicht imstande, den etwaigen Einfluß des β^2 zu entdecken.

Dasselbe gilt für den Versuch von FIZEAU über den Einfluß des strömenden Wassers auf die Lichtgeschwindigkeit.

Wenn also diese Versuche gegen die MAXWELL-HERTZschen elektrodynamischen Gleichungen bewegter Körper und zugunsten der LORENTZschen Elektronentheorie sprechen, so können sie dennoch zwischen den neueren Theorien von H. LORENTZ, E. COHN, A. EINSTEIN und K. MINKOWSKI nicht entscheiden.

V. Elektrische Verschiebungsströme.

Eine der Hauptaufgaben des berühmten MAXWELLschen Buches „Electricity and Magnetism“ war, wie er selbst[1]) hervorhebt, den Nachweis zu führen, daß der totale elektrische Strom in einem Körper, d. h. der Strom, welcher das magnetische Feld bestimmt, nicht allein aus dem Leitungsstrome besteht, sondern daß man zu diesem noch die zeitliche Änderung der elektrischen Verschiebung (Erregung), d. h. den Verschiebungsstrom zu addieren hat, um den totalen Strom zu erhalten.[2])

---

[1]) CL. MAXWELL, Elektrizität und Magnetismus (deutsch von B. WEINSTEIN). Berlin 1883. II. Art. 611 p. 306.

[2]) Später hat CL. MAXWELL auch den Konvektionsstrom hinzugefügt. Vgl. oben Art. 769. 770.

Bezeichnet man mit i die totale Stromdichte, mit σ die spezifische Leitfähigkeit, mit ε die Dielektrizitätskonstante und mit E die elektrische Feldstärke, so ist nach MAXWELL

$$i = \sigma E + \frac{d}{dt} \frac{\varepsilon E}{4\pi} \, .$$

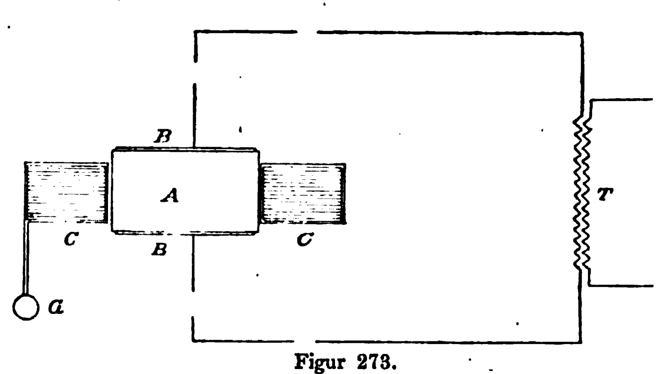
In guten Leitern, z. B. Metallen, kommt wegen des großen σ praktisch nur der erste Teil in Betracht; in den Isolatoren nur der zweite; bei verhältnismäßig schlechteren Leitern (z. B. Elektrolyten) und bei raschen zeitlichen Änderungen der Feldstärke können beide Arten von Strömen experimentell nachgewiesen werden.[1])

Bekanntlich ist die MAXWELLsche Voraussetzung durch die HERTZschen[2]) Versuche über elektrische Strahlen auf das Glänzendste bestätigt worden, denn die Existenz solcher Strahlen ist durch die Existenz der magnetischen Wirkungen des Verschiebungsstromes bedingt, und ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit hat sich dem Verhältnis der elektrischen und magnetischen Einheiten $c = 3 \cdot 10^{10}$ gleich ergeben, wie es nach den MAXWELLschen Gleichungen auch sein sollte.

Indem wir demnach den Leser auf die entsprechenden Kapitel dieses Handbuches verweisen, wollen wir hier nur über einige Versuche kurz berichten, welche die magnetischen Wirkungen des Verschiebungsstromes in einer direkteren Methode nachzuweisen bemüht waren.

S. P. THOMPSON[3]) befestigte einen Scheibenkondensator im Zentrum eines Eisenringes, welcher mit isoliertem Kupferdraht umwickelt war; alles zusammen war in Wachs eingebettet. Wurde der Kondensator durch einen Wechselstrom geladen, so hörte man in dem mit der Drahtwickelung verbundenen Telephon einen Ton, was beweist, daß das elektrische Wechselfeld des Kondensators in dem Eisenring ein magnetisches Wechselfeld erzeugt. Diese Versuche waren rein qualitativ.

Eine ähnliche Versuchsanordnung hat auch I. B. WHITEHEAD[4]) benutzt. In der Figur 273, welche seine Versuchsanordnung darstellt, ist BAB der Kondensator, dessen Belegungen BB vom Transformator T geladen werden. Die Ringspule CC, deren Achse in der Zeichnungsebene liegt, ist mit einem RUBENSschen Vibrationsgalvanometer a verbunden. Die Primärspannung im Transformator war 113 Volts, im Sekundärkreis, also zwischen BB waren etwa 25000 Volts. Bei einer Fläche der Belegungen von 1164 cm² erhielt man Verschiebungsströme von $2 \cdot 10^{-4}$ Ampere. Der Magnetkreis bestand aus ausgeglühtem, ringförmigem Armatur-Eisenblech von 41,4 cm innerem und 82,8 cm äußerem Durchmesser und war mit 966 Windungen Kupferdrahtes versehen. Die vom Verschiebungsstrom erzeugte Gesamtinduktion wurde berechnet, indem für die Permeabilität $\mu = 183$ (schwache Magnetfelder) gesetzt wurde. Die Ablenkungen des Vibrationsgalvanometers waren etwa 0,8 sc. Die zu erwartende Strom-



Figur 273.

[1]) Vgl. den Abschnitt über elektrische Wellen in Elektrolyten.
[2]) H. HERTZ, Ges. Abh. II. Leipzig 1892.
[3]) S. P. THOMPSON, Proc. Rog. Soc. 45. 392. 1889.
[4]) I. B. WHITEHEAD, Phys. Ztschr. 4. 229. 1903; 5. 300. 1905; 6. 475. 1906.

stärke im Galvanometer war nach der Theorie $3{,}16 \cdot 10^{-6}$ Amp.; der Versuch ergab $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Wurde in A als Dielektrikum Paraffin statt Luft gebraucht, so erhielt man Ausschläge im Galvanometer bis 1,4 sc., entsprechend der größeren Dielektrizitätskonstante des Paraffins ($\varepsilon = 2$).

Wie man sieht, ist die Genauigkeit dieser Versuche keine sehr große.

E. KOCH[1]) hat qualitative wie quantitative Untersuchungen mit einem prinzipiell nicht verschiedenen Apparate wie WHITEHEAD angestellt, nur wurde in T ein Teslatransformator und in a ein gewöhnliches Galvanometer benutzt. Als Gleichrichter diente ein WEHNELTsches Ventilrohr. Bei dieser Anordnung erhielt E. KOCH bei einer Empfindlichkeit des Galvanometers von $7 \cdot 10^{-5}$ Amp. Ausschläge der Magnetnadel über 100 sc.; bei Paraffin als Dielektrikum erhielt er doppelt so große Ausschläge.

Die Ablenkungen waren aber nicht konstant, so daß über die Genauigkeit dieser Versuche schwerlich etwas zu sagen ist.

Die genauesten Versuche mit Verschiebungsströmen bleiben bis jetzt die Versuche mit elektrischen Wellen.

---

[1]) E. KOCH, Dissert. Marburg 1910.

Elektrische Endosmose und Strömungsströme.

Von M. v. Smoluchowski.

(Die Literatur ist bis Ende 1913 berücksichtigt.)

A. Ältere Untersuchungen. Empirische Gesetze.

§ 1. Übersicht und Nomenklatur Eine ganz eigenartige, von der elektrolytischen Überführung fundamental verschiedene Klasse von Erscheinungen bilden die mechanischen Bewegungen, welche an den Grenzflächen zweier Medien (in der Regel Flüssigkeit — fester Körper) durch tangentiale elektrische Strömung hervorgerufen werden, sowie das inverse Phänomen: die Erzeugung elektrischer Ströme durch mechanische Verschiebung zweier Medien entlang ihrer Trennungsfläche.

Da diese Erscheinungen am augenfälligsten an Flüssigkeiten auftreten, welche sich innerhalb fester Wände von großer Oberfläche, z. B. poröser Diaphragmen, befinden, und in diesem Falle seit langem als „elektrische Endosmose" bekannt sind, erscheint es zweckmäßig, diese ganze Klasse von Erscheinungen mit dem gemeinsamen Namen elektroendosmotische oder kurz elektrosmotische Phänomene zu bezeichnen.[1])

Sie zerfallen, je nachdem der elektrische Strom als Ursache oder als Wirkung auftritt und je nachdem die Flüssigkeit oder der feste Körper sich in Ruhe befindet, in vier Kategorien:

Elektr. Strom bewegt:	Elektr. Strom erzeugt durch Bewegung von:	
Flüssigkeit (Elektrische Endosmose)	Flüssigkeit (Diaphragmenströme, Strömungsströme)	innerhalb ruhender fester Wände
feste Teilchen (Elektrische Kataphorese)	festen Teilchen (Kataphoretische Ströme)	innerhalb ruhender Flüssigkeit

Manche Autoren bezeichnen auch die elektrische Endosmose als „Kataphorese"; hier wird im Anschluß an Freundlich der letztere Ausdruck ausschließlich im Sinne der Überführung von in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen verwendet; dem gegenüber können die elektrische Endosmose und die Strömungsströme als elektrosmotische Erscheinungen im engeren Sinne bezeichnet werden.

I. Elektrische Endosmose.

§ 2. Elektrosmose durch Tondiaphragmen. Die elektrische Endosmose beobachtet man leicht, wenn man in ein U-Rohr, dessen Biegung mit Watte, Ton, Sand oder dgl. verstopft ist, Wasser einfüllt und von den beiden Enden her einen genügend kräftigen elektrischen Strom durchleitet. Es wird dabei das Wasser in der Richtung des positiven Stromes überführt; diese Erscheinung tritt in reinem, schlecht leitendem Wasser recht augenfällig auf, ebenso auch in Alkohol, aber nicht in stark angesäuertem Wasser.

Sie ist zuerst von Reuss[2]) in Moskau 1809 entdeckt, dann von Porret[3]) beobachtet worden, aber genaue Messungen hat erst Wiedemann[4]) 1852 ausgeführt,

[1]) Die von manchen Autoren gebrauchten Namen: „reibungselektrische" oder „elektrokinetische" Vorgänge erscheinen mir weniger zweckmäßig; insbesondere beruht die sogen. Reibungselektrisierung fester Körper auf einem hiervon wesentlich verschiedenen Mechanismus (siehe § 73)

[2]) F. Reuss, Mém. Soc. Naturalistes Moscou. 2. 327. 1809.

[3]) R. Porret, Gilb. Ann. 66. 272. 1816.

[4]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 87. 321. 1852.



indem er die Flüssigkeitsmengen bestimmte, welche mit Hilfe von Strömen von gemessener Stärke durch poröse Tondiaphragmen hindurch geführt werden. Die dabei übergeführten Flüssigkeitsmengen waren sehr bedeutend, einige hundertmal so groß wie die gleichzeitig an den Elektroden zersetzte Menge, so daß sie bequem gemessen werden konnten.

Als Beispiel sei eine auf Wasser bezügliche Versuchsreihe angeführt, wobei die (in willkürlichem Maße gemessene) Stromstärke mit J, die pro Viertelstunde übergeführte Wassermenge mit M bezeichnet sei:

J	144	108	83	60	48	36	29
M	17,77	13,26	10,59	7,46	5,89	4,47	3,38
M/J	0,123	0,123	0,127	0,124	0,123	0,124	0,117

Wir sehen, daß das Verhältnis M/J merklich konstant blieb, und dasselbe war auch der Fall, wenn die durchlässige Oberfläche des Diaphragmas durch Bestreichen mit Harz verkleinert oder wenn dessen Dicke durch Abschaben verringert wurde. Analoge Messungen wurden an verschieden konzentrierten Lösungen von $CuSO_4$ vorgenommen.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen spricht Wiedemann den Satz aus: „Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Tonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Stromintensität direkt proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Tonwand unabhängig.“

Die Unabhängigkeit von letzteren Umständen läßt sich auch direkt mittelst eines von Hittorf[1]) konstruierten Apparates zeigen, in welchem die Differenz der durch zwei Diaphragmen von verschiedener Dicke (oder Oberfläche) übergeführten Flüssigkeitsmengen zum Vorschein kommen würde, falls eine solche bestünde.

Der Quotient M/J (auch Wiedemannsche Zahl genannt) erweist sich dagegen in hohem Grade abhängig von der Natur der angewendeten Flüssigkeit, sowie des Diaphragmas. Dabei treten nicht nur große quantitative Unterschiede auf, sondern in einigen Fällen[2]) wurde auch eine Fortführung im umgekehrten Sinne (negative Elektrosmose) beobachtet. Wiedemanns Versuche mit Salzlösungen verschiedener Konzentration schienen auf eine angenäherte umgekehrte Proportionalität jenes Quotienten mit dem Salzgehalt hinzudeuten.

§ 3. Elektrosmotischer Druck bei Diaphragmen. Um diesbezüglich genauere Ergebnisse zu erhalten, beobachtete Wiedemann in der Folge an Stelle der elektrosmotischen Überführung den dieselbe kompensierenden hydrostatischen Druck. Es war nämlich vorauszusehen, daß dieser ein direktes Maß für die elektrosmotische Kraft sein werde, während die übergeführte Flüssigkeitsmenge überdies von dem Werte des Zähigkeitskoeffizienten abhängen muß.

Es wurde also das Gefäß, in welches die Flüssigkeit durch die Elektrosmose übergeführt wird, geschlossen und mit einem Quecksilbermanometer verbunden; der Quecksilbermeniskus stieg dann bei Einleitung des Stromes, bis ein Druck erreicht wurde, dessen Höhe von der Stromstärke, den Dimensionen des Diaphragmas und der Konzentration der Lösung abhing. Es handelte sich um die Abhängigkeit dieses elektrosmotischen Druckes P von den genannten Faktoren. Die Versuche Wiedemanns mit $CuSO_4$-Lösungen ergaben diesbezüglich:

1. Proportionalität des Druckes P mit der Stromstärke J; beispielsweise bei Verwendung einer 19 % Lösung:

J	128	109	97	73	65,3	58,3	45	26,5	13
P	176,5	147,5	132,5	100,5	89,0	80,5	61,0	37,5	19,5
P/J	1,38	1,35	1,37	1,38	1,36	1,38	1,36	1,41	1,36

[1]) W. Hittorf, Pogg. Ann. **98.** 8. 1856.

[2]) z. B. H. Munck, Archiv f. Physiol. 1873. p. 241, 505. — G. Gore, Proc. Roy. Soc. **31.** 253. 1880 — G. Quincke, Pogg. Ann. **113.** 513. 1861.

2. Umgekehrte Proportionalität mit der freien Oberfläche Ω des Tondiaphragmas, z. B. (wenn die ursprüngliche Oberfläche als Einheit angenommen wurde):

Ω	1,00	0,70	0,40	0,20
P/J	1,37	1,80	3,42	6,00
$\Omega P/J$	1,37	1,26	1,37	1,20

3. Proportionalität mit der Dicke d desselben:

d	8,00	4,00	1,70—2,00 mm
P/J	3,30	1,62	0,73
P/Jd	0,41	0,40	0,43—0,36 mm

4. Angenäherte Proportionalität mit dem spezifischen Widerstand σ der $CuSO_4$-Lösung:

Prozentgehalt	16,25	9,22	6,60	3,40	1,80
σ	18,00	27,00	32,50	55,50	100,00
P/J	1,35	1,98	2,44	3,79	6,80
$P/J\sigma$	7,50	7,33	7,50	6,83	6,80

Die von Wiedemann erhaltenen Resultate lassen sich also in der angenäherten Formel zusammenfassen:

$$P = c\frac{J\,d\,\sigma}{\Omega} \tag{1}$$

(wo c eine Konstante bedeutet), oder da $Jd\sigma/\Omega$ nach Ohms Gesetz der Potentialdifferenz $V_1—V_2$ zu beiden Seiten des Diaphragmas proportional ist:

$$P = c\,(V_1 - V_2) \tag{2}$$

Mithin wäre der elektrosmotische Druck für Lösungen verschiedener Konzentration (angenähert) der Potentialdifferenz $V_1—V_2$ proportional, unabhängig von den näheren Versuchsumständen.

Genauere Messungen derselben Art sind später von Freund[1]) ausgeführt worden, und zwar insbesondere zum Zweck näherer Untersuchung des Einflusses der Konzentration der Lösung. Da sich nämlich die Konzentration der beiderseitigen Elektrolyten infolge des Stromdurchganges verändert, hat Freund sowohl die Konzentration p (in Gewichtsprozenten ausgedrückt) wie auch die Leitfähigkeit, und zwar sowohl vor Beginn des Versuches, wie auch nach demselben in dem inneren (kathodischen) und in dem außeren (anodischen) Gefäß, gemessen und dabei auch auf die Versuchstemperatur, welche eine ziemlich bedeutende Rolle spielt, geachtet.

Als Beispiel sei eine Reihe von Resultaten, nach dem Prozentgehalt geordnet, wiedergegeben, welche sich auf $CuSO_4$-Lösungen bei einer Temperatur von 15,0 bis 16,1° beziehen. Dabei bezeichnen i und a die auf das innere resp. äußere Gefäß bezüglichen Werte:

J (Amp.)	P (mm)	p_i	p_a	$\frac{1}{\sigma_i}\cdot 10^8$	$\frac{1}{\sigma_a}\cdot 10^8$	$\frac{P}{J\sigma_i}\cdot 10^6$	$\frac{P}{J\sigma_a}\cdot 10^6$
0,650	59,4	24,4	25,7	448	440	409	402
0,629	58,1	19,6	20,2	421	426	388	393
0,642	57,6	19,6	20,3	420	426	377	383
0,648	54,0	19,2	20,7	426	438	355	365
0,603	52,3	14,5	15,4	367	377	318	327
0,571	46,8	13,6	14,8	357	375	293	307
0,515	52,2	10,7	10,5	306	301	333	305
0,465	48,6	9,50	10,6	276	298	289	312
0,356	53,4	5,43	5,81	181	190	272	285
0,377	54,5	5,38	6,12	182	201	262	290
0,190	52,9	1,72	1,99	66,3	76,3	186	213

[1]) C. Freund, Wied. Ann. 7. 53. 1879.

Diese Messungen beweisen, daß die von WIEDEMANN vermutete angenäherte Proportionalität des Druckes mit dem spezifischen Widerstand der Lösungen kein allgemeines Gesetz ist; zwar erweist sich der Koeffizient c der Formel (1) für $CuSO_4$-Lösungen einigermaßen konstant, nimmt jedoch für $ZnSO_4$-Lösungen mit wachsender Konzentration zu; für $Cu(NO_3)_2$ und $Zn(NO_3)_2$ nimmt er bedeutend ab. Dies gilt sowohl wenn die innere als auch wenn die äußere Konzentration als maßgebend betrachtet wird; dabei zeigt sich, daß für starke Konzentrationen zwischen den Lösungen verschiedener Salze große Unterschiede im Werte jenes Koeffizienten bestehen, daß aber die Unterschiede mit zunehmender Verdünnung abnehmen.

Im übrigen sind auch die Messungen von FREUND zur Ableitung genauer Zahlenwerte nicht geeignet, da für die Elektrosmose die Konzentration in unmittelbarer Umgebung des Diaphragmas maßgebend sein muß, welche weder mit den i- noch mit den a-Werten identisch ist. In dieser Hinsicht wären jene Versuche wohl einer Verbesserung fähig. Auch müßte bei der Berechnung noch eine Fehlerquelle in Betracht gezogen werden, auf welche VAN DER VEN[1]) aufmerksam gemacht hat, nämlich die Differenz des hydrostatischen Druckes im inneren und äußeren Raume infolge verschiedener Konzentration der beiden Flüssigkeitssäulen.

Weitere Versuche über derartige Erscheinungen siehe § 27, 28, 40, 42, 45, 49—53.

§ 4. Flüssigkeitsbewegung in Kapillarröhren bei Entladung von Leydener Flaschen. Einen bedeutenden Fortschritt in der Erkenntnis des Mechanismus dieser Phänomene stellen die Versuche von QUINCKE[2]) dar und diese haben zur Aufklärung der ganzen Erscheinung wesentlich beigetragen. Um nämlich genauer definierte Versuchsbedingungen zu erzielen, benutzte QUINCKE an Stelle des Tondiaphragmas gläserne Kapillarröhren und stellte fest, daß auch in diesen eine Überführung, resp. ein elektrosmotischer Druck auftritt, ebenso wie bei Diaphragmen; nur mußte er hierbei erheblich höhere Potentialdifferenzen anwenden, um merkliche Wirkungen zu erzielen.

Um quantitative Messungen anzustellen, verband QUINCKE eine unter geringem Winkel zur Horizontalebene geneigte Kapillare, in welche an drei Stellen als Elektroden dienende Platindrähte eingeschmolzen waren, mittels eines U-förmigen Verbindungsstückes mit einem weiteren Gefäß, in welches Flüssigkeit zu passender Höhe eingefüllt wurde. Sobald zwischen den Elektroden die Entladung von Leydener Flaschen eingeleitet wurde, trat eine Verschiebung des Meniskus in der Kapillare ein (und zwar im Sinne der Stromrichtung, falls Wasser angewendet wurde), deren Größe mikroskopisch gemessen wurde.

Als Beispiel sei folgende Messungsreihe angeführt, in welcher Wasser in einer Kapillare von der inneren Weite 0,9 mm, Länge 200 mm, Neigungswinkel $5^0\,43{\cdot}5'$ verwendet wurde. Darin bedeutet q die Anzahl der Funken der LANEschen Maßflasche, welche ein Maß der durchgesandten Elektrizitätsmenge bildet, Δh ist die Verschiebung (1 Skalenteil = 0,0437 mm), $-\Delta h$ die bei Kommutierung der Entladung stattfindende Verschiebung. In der letzten Zeile sind die unter Annahme der Proportionalität von Δh zu q berechneten Werte angegeben.

q	60	40	30	20	10	5
Δh	48,8	34,5	23,9	14,3	7,5	4,1
$-\Delta h$	−47,0	−32,1	−22,2	−14,8	−7,3	−3,5
Δh ber.	47,3	31,5	23,6	15,8	7,9	3,9

Es folgt also, daß die Verschiebung des Meniskus proportional ist der durch die Flüssigkeit geleiteten Elektrizitätsmenge.

Ferner wurde die vom Strom durchflossene Länge der Röhre variiert, indem die Entladung zwischen je zwei der drei eingeschmolzenen Elektroden hindurch-

[1]) E. VAN D. VEN, Arch. d. Musée Teyler. **8.** 93, 199, 363, 489. 1902/03; **9.** 97, 217, 573. 1904/05; **10.** 85, 433. 1907; **11.** 185. 1908.

[2]) G. QUINCKE, Pogg. Ann. **113.** 513. 1861.

geleitet wurde; dies ergab Proportionalität der Verschiebung zur Länge der stromdurchflossenen Flüssigkeitssäule.

Versuche mit einem aus zwei Teilen von verschiedenem Querschnitt zusammengesetzten Rohr zeigten, daß die Verschiebung viel größer ist bei kleinerem Querschnitt; ebenso nahm dieselbe bedeutend zu, als der Querschnitt durch Einschieben eines dünnen Glasstäbchens verengert wurde.

Die Größe der Verschiebung war übrigens in hohem Grade von der Reinheit der Röhre und des Wassers abhängig; sie nahm mit der Zeit ab, während die Leitfähigkeit des Wassers durch Auflösung des Glases wuchs. Ebenso bewirkte Vermehrung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Säuren oder Salzen eine Abnahme der Verschiebung (in roher Annäherung umgekehrt proportional der Leitfähigkeit). Dagegen war dieselbe für Alkohol größer als für Wasser.

§ 5. Steighöhe in Kapillaren. Ein Faktor, welcher bei diesen Versuchen komplizierend mitwirkt, ist die zeitliche Veränderung der Verschiebung und ein gewisser Einfluß der Dauer der Entladung. Unabhängig hiervon sind die mit Benutzung konstanter galvanischer Ketten angestellten Versuche, welche genauere, in einigen Einzelheiten etwas abweichende Resultate lieferten.

Sie lassen sich dahin zusammenfassen, daß die dem elektrosmotischen Druck entsprechende Steighöhe proportional ist der angewendeten elektromotorischen Kraft, ohne Rücksicht auf die Länge der Flüssigkeitssäule, und umgekehrt proportional dem Querschnitt der stromdurchflossenen Röhre. In der nachfolgenden Tabelle, in welcher L die wirksame Röhrenlänge, r den Röhrenradius (beides in mm), φ den Neigungswinkel, n die Anzahl der benutzten Grove-Elemente, Δh die Verschiebung in Skalenteilen bezeichnet, gibt sich dieses Gesetz in der angenäherten Konstanz des Ausdruckes:

$$b = 0{,}0437 \cdot \frac{r^2}{n} \Delta h \sin \varphi \tag{3}$$

zu erkennen, welcher die Niveaudifferenz bedeutet, die ein Grove-Element (= 1,91 Volt) in einer Röhre von 1 mm Radius hervorrufen würde.

L	$2r$	φ	n	Δh	$b \cdot 10^4$
96	0,376	9° 6,5′	81	20,15	0,607
96	0,376	8° 52,8′	78	19,51	0,595
96	0,376	8° 49,7′	78	18,07	0,555
100	0,897	4° 26,5′	78	7,33	0,640
100	0,897	5° 14′	78	5,85	0,601
100	0,897	5° 26,5′	80	5,87	0,597
305	1,775	8° 49,7′	78	0,94	0,644
230	1,885	2° 38,5′	78	2,38	0,549
230	1.990	2° 38,5′	78	2,31	0,590

Somit betrug die Konstante b im Mittel für Wasser in Glasröhren $b = 0{,}0000597$, für eine innen mit Schellack überzogene Röhre $b = 0{,}0000792$, für eine innen versilberte Röhre $b = 0{,}0000545$ bis $0{,}0000384$. Bei Säurezusatz nimmt die Steighöhe ab, jedoch in viel geringerem Grade als bei den im § 4 erwähnten Versuchen; wenn die Leitfähigkeit des Wassers durch Auflösung des Glases auf das 20fache gestiegen war, blieb die Steighöhe wenig verändert. Für absoluten Alkohol in Glasröhren war $b = 0{,}0000341$; derselbe wurde ebenfalls im Sinne des positiven Stromes übergeführt; eine gewisse stark verunreinigte Sorte Alkohol zeigte jedoch Überführung im entgegengesetzten Sinne, die oben dargelegten Gesetzmäßigkeiten blieben aber auch für diese Flüssigkeit gültig.

Ebenso zeigte auch Terpentinöl in Glasröhren, wie auch in solchen, welche mit Schellack überzogen waren, negative Überführung, dagegen positive in einer mit

Schwefel ausgekleideten Röhre. Schwefelkohlenstoff wurde meist positiv, in einer bestimmten Sorte von Glas negativ übergeführt, bei Quecksilber war selbst in den engsten Röhren keine Bewegung zu konstatieren, ebenso zeigten Äther, Steinöl, Knochenöl keine bestimmt definierbare Wirkung.

Später wurde ein Teil der Versuche QUINCKES von TERESCHIN[1]) mittels eines ganz ähnlichen Apparates mit größerer Präzision wiederholt, und es wurde abermals die Unabhängigkeit der Größe b von der Röhrenlänge und von der Potentialdifferenz konstatiert. Dabei ergaben sich für eine Flintglasröhre nachfolgende Werte (bezogen auf Grove-Elemente): Wasser $b = 0{,}0_4535$; Methylalkohol $b = 0{,}0_4244$; Äthylalkohol $b = 0{,}0_4165$. Weitere Versuche siehe § 46.

II. Kataphorese.

§ 6. Transport suspendierter Teilchen. Die zweite Kategorie der hierher gehörigen Erscheinungen, die Überführung fester, in einer Flüssigkeit suspendierter Teilchen infolge Durchganges des elektrischen Stromes, ist ebenfalls von REUSS l. c., und zwar an Tonteilchen in Wasser entdeckt worden. Ähnliche Beobachtungen machten später FARADAY an Gewebefasern, ferner mit Benutzung des Mikroskops HEIDENHAIN an Chlorophyllkörnern, E. DU BOIS REYMOND an Stärkekörnchen, JÜRGENSEN an Carmin, Stärkekörnchen usw.[2])

Genauere Untersuchungen hat QUINCKE angestellt, indem er in den Überführungsapparat (l. c. § 5) Wasser mit suspendierten Stärkekörnchen brachte, das Rohr mit Wachs verschloß und Ströme von Elektrisiermaschinen, galvanischen Ketten oder Entladungen von Leydener-Flaschen hindurchleitete. Dabei konstatierte QUINCKE eine zweifache Bewegungsart der Teilchen, indem die in der Mitte befindlichen in der Richtung zur Anode, die der Röhrenwand nahen in der Richtung zur Kathode hin wanderten. Er erklärte dies ganz richtig als Superposition der Eigenbewegung der Teilchen und der elektrosmotischen Strömungen im Innern der Flüssigkeit, welche die angegebene Richtung haben müssen. Bei stärkeren Strömen wanderten alle Teilchen gegen die Anode zu.

Ebenso wie Stärkekörner verhielten sich in Wasser sämtliche anderen untersuchten Substanzen: Pt, Au, Cu, Fe, Graphit, Quarz, Feldspat, Braunstein, Asbest, Schmirgel, gebrannter Ton, Porzellanerde, Schwefel, Seide, Baumwolle, Lycopodium, Carmin, Papier, Federkiel, Elfenbein, Tröpfchen von Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Bläschen von Luft, CO_2, O_2, H_2, C_2H_4. Wurden dieselben jedoch in Terpentinöl suspendiert untersucht, so zeigte nur Schwefel anodische Wanderungsrichtung, während die übrigen untersuchten Stoffe sich gegen die Kathode zu bewegten.

Quantitative Messungen wurden mit Hilfe eines Okularmikrometers und eines Chronometers an einem nahe der Röhrenachse in einer 1,89 mm weiten Kapillare befindlichen Lycopodiumteilchen in Wasser angestellt; dieselben ergaben Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Stromintensität (unabhängig von der Länge der Flüssigkeitssäule und der angewendeten elektromotorischen Kraft). Dies illustriert die nachstehende Beobachtungsreihe, in welcher T die zum Durchlaufen von fünf Skalenteilen erforderliche Zeit angibt, falls durch n GROVEsche Elemente innerhalb der Röhre von der Länge L ein Strom J erzeugt wird.

L	n	J	T	$JT \cdot 10^{-2}$
460	32	40,4	53,3	21,6
230	32	99,8	23,5	23,5
460	77	115,7	20,5	23,8
230	77	298,1	8,2	24,5

[1]) S. TERESCHIN, Wied. Ann. **32.** 333. 1887.

[2]) M. FARADAY, Exp. Res. Nr. 1562. 1838 — E. HEIDENHAIN u. JÜRGENSEN, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1860. p. 573. — E. DU BOIS-REYMOND, Berl. Ber. 1860. p. 895.



Das Produkt JT ist also merklich konstant. Bei Anwendung der Entladungen von Leydener Flaschen war der von den Teilchen zurückgelegte Weg proportional der durchgeleiteten Elektrizitätsmenge, unabhängig von der Länge der Flüssigkeitssäule.[1])

III. Strömungsströme.

§ 7. Diaphragmenströme. Gehen wir nun zu der inversen Erscheinung über, welche auf der Erregung von Potentialdifferenzen und damit von „Strömungsströmen" infolge Strömens einer Flüssigkeit entlang fester Wände beruht und insbesondere beim Durchfluß durch enge Kanäle (Diaphragmen oder Kapillarröhren) zum Vorschein kommt.

Diese Erscheinung hat Quincke[2]) entdeckt. Er verwendete Tonplatten, welche zwischen eben abgeschliffenen Glasröhren eingekittet waren, oder auch Diaphragmen, welche aus verschiedenen in Glasröhren fest eingestampften Pulvern bestanden, und konstatierte, daß zwischen Platinelektroden, zu beiden Seiten derselben, eine galvanometrisch meßbare Potentialdifferenz entstand, sobald Wasser durch das Diaphragma hindurchgepreßt wurde. Die Richtung des elektrischen Stromes stimmte mit der Strömungsrichtung des Wassers überein (so daß also die Anode sich unter niederem, die Kathode unter höherem Druck befand). Als Materialien zur Herstellung der Diaphragmen wurden verwendet: Seidenzeug, Leinwand, Elfenbeinspäne, Glaspulver, Sand, Holzspäne, Schwefel, gebrannter Ton, Talk, Graphit, Bunsensche Kohle, Platinschwamm, Eisenfeile.

Bei Veränderung des hydrostatischen Druckes ergab sich Proportionalität der elektromotorischen Kraft (und der durchgeflossenen Wassermenge) mit dem wirksamen Drucke. Anwendung zweier verschieden dicker Tonplatten (1,025 mm und 4,682 mm Dicke), sowie Veränderung der freien Oberfläche der Tondiaphragmen zeigte weiter, daß diese Umstände die Größe der elektromotorischen Kraft nicht beeinflussen. Es ist somit die der Druckdifferenz einer Atmosphäre entsprechende elektromotorische Kraft eine von der Bauart des Diaphragmas ganz unabhängige Konstante, welche nur von der Substanz desselben und von der Natur der Flüssigkeit abhängt. Dieselbe würde den Messungen von Quincke zufolge betragen für reines Wasser und:

Schwefel	Quarzsand	Schellackpulver	Seide	Gebr. Ton	Asbest	Porzellan	Elfenbein	Tierische Blase
10,9	6,9	3,7	1,3	0,40	0,25	0,22	0,034	0,017 Volt.

Die Zahlen können übrigens nur zu beiläufiger Orientierung dienen, da die Werte in hohem Grade von der Reinheit des Wassers abhängen. Zusatz von Salz oder Säure vermindert die Wirkung, Zusatz von Alkohol vermehrt dieselbe.

§ 8. Strömungsströme in Kapillaren. Daß analoge Strömungsströme in gläsernen Kapillaren beim Durchpressen von Wasser auftreten, ist zuerst von Zöllner[3]) nachgewiesen worden. Seine Messungen, wie auch diejenigen von Edlund[4]) dürften

[1]) Manche Autoren sehen auch die von verschiedenen Beobachtern untersuchten, zur Darstellung elektrischer Kraftlinien verwendbaren Figuren, welche in Suspensionen verschiedener Pulver in Terpentinöl u. dergl. zwischen eingetauchten Elektroden entstehen, als eine mit der Kataphorese zusammenhängende Erscheinung an. Hierbei können wohl auch elektrostatische Kräfte (infolge Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten) in Frage kommen. Eine andere Erklärungsweise, experimentelle Details sowie Literaturzusammenstellung siehe M. Seddig, Ann. d. Phys. **11**. 815. 1903; Dissert. Marburg 1902.

[2]) G. Quincke, Pogg. Ann. **107**. 1. 1859; **110**. 38. 1860.

[3]) F. Zöllner, Pogg. Ann. **148**. 640. 1873.

[4]) E. Edlund, Pogg. Ann. **156**. 251. 1875; Wied. Ann. **1**. 184. 1877; **3**. 489. 1878; **8**. 127. 1879; **9**. 95. 1880 — Siehe auch die Kritik seitens Dorn, l. c. § 26.



jedoch von der Polarisation erheblich beeinflußt sein. Frei von diesem Übelstande sind die Messungen, welche HAGA[1]) und CLARK[2]) mit Hilfe des Quadrantenelektrometers ausführten.

HAGA benutzte enge Kapillaren unter Drucken, für welche das POISEUILLEsche Durchflußgesetz gültig war; dabei ergab sich die Potentialdifferenz E (in willkürlichem Maß: 1 Einheit = 0,017 Volt) proportional dem Druck P (in Millimeter Hg) und unabhängig von der Länge der Röhre L, wie das beispielsweise folgende Versuchsreihe an einer Röhre von 0,348 mm Radius zeigt:

L	402 mm			252 mm	
P	156,5	84,0	120,0	77,6	146,9
E	40,3	16,5	29,1	19,4	36,5
$\frac{100\,E}{P}$	25,7	24,5	24,3	25,0	24,4

Die Werte des Verhältnisses E/P waren jedoch bei verschiedenen Röhren verschieden, (ohne daß übrigens eine Abhängigkeit von der Röhrenweite klar hervorgetreten wäre). So betrugen sie im Mittel für die untersuchten Röhren, welche Radien r (in Millimeter) besaßen:

r	0,152	0,327	0,335	0,348
E/P	39,4	45,3	43,8	24,8

Die Versuche von CLARK waren mit teilweise weiteren Röhren und mit erheblich größerem Druck, nämlich dem 1,69 Atm. betragenden Wasserleitungsdruck, angestellt. Die nachstehende Tabelle enthält die hierbei enthaltenen Werte für E (in DANIELLS), nebst dem Radius, bzw. im Falle elliptischen Querschnittes, der Halbachsen desselben (in mm), Länge L und pro Minute durchströmender Wassermenge Q (in cm³):

r	L	Q	E
0,069 / 0,149	308	1,31	1,71
0,148	226	5,0	1,57
0,121 / 0,218	215	16,7	1,68
0,346	112	199	1,46
0,398	142	155	1,18
0,522	204	490	1,45
0,706	225	995	1,07
3,83	335	24147	0,21

In allen diesen Versuchen ist es übrigens sehr schwierig, konstante Werte zu erzielen, da unmerkliche Verunreinigungen des Wassers oder der Röhren große Unterschiede bedingen und auch mit der Zeit, wohl infolge Auflösung des Glases, eine Abnahme der Wirkung eintritt. Wurde die Glasröhre innen mit Schellack oder Fett bedeckt, so ergaben sich höhere Werte, bei Versilberung dagegen geringere. Weitere Versuche über Strömungsströme § 26, 30, 33, 53.

[1]) H. HAGA, Wied. Ann. 2. 326. 1877; 5. 287. 1878.
[2]) J. W. CLARK, Wied. Ann. 2. 335. 1877.



B. Doppelschicht-Theorie.
Formale Gesetze der elektrosmotischen Erscheinungen.

I. Helmholtz' Berechnung für Kapillarröhren.

§ 9. Allgemeine Begründung der Doppelschicht-Theorie. Wiedemann war anfänglich der Ansicht, daß die elektrische Endosmose eine direkte Wirkung des Stromes sei, indem derselbe mechanische, an den Volumelementen der Flüssigkeit angreifende Kräfte hervorbringt, aus deren Zusammensetzung der elektrosmotische Druck resultiert. Diese Auffassung ward infolge der Erkenntnis des spezifischen Einflusses des Materials der festen, die Flüssigkeit begrenzenden Wände unhaltbar; auch würde sie bei konstanter elektromotorischer Kraft Unabhängigkeit des elektrosmotischen Druckes vom Querschnitt bedingen, während derselbe nach Quincke dem Querschnitt verkehrt proportional ist.

Quincke[1]) erkannte die Elektrosmose und die Strömungsströme als zusammengehörige inverse Phänomene und gab eine Erklärung derselben auf Grund der Annahme einer elektrischen Doppelschichte an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und fester Wand. Nimmt man nämlich an, daß die positive Belegung der Doppelschichte in die Flüssigkeit falle, die negative in den festen Körper, so wird die positiv geladene Flüssigkeitsschichte bei Existenz eines tangentialen Potentialgefälles längs der Oberfläche in der Richtung desselben verschoben werden und wird so die übrige Flüssigkeit infolge der inneren Reibung nach sich ziehen. Der elektrische Strom übt demnach keine Volumwirkung aus, sondern er zieht die Flüssigkeit gleichsam an der Haut mit, und zwar gegen die Kathode oder Anode hin, je nachdem der in die Flüssigkeit fallende Teil der Doppelschichte positives oder negatives Zeichen hat.

Umgekehrt muß eine Flüssigkeitsströmung offenbar auch eine Elektrizitätsströmung hervorrufen, indem sie eine Verschiebung der den Wänden anliegenden geladenen Schichten mit sich bringt.

§ 10. Mathematische Formulierung für Kapillarröhren durch Helmholtz. Diese Theorie wurde von Helmholtz[2]) in eine präzise mathematische Form gebracht, wodurch eine quantitative Vergleichung mit den Versuchsresultaten ermöglicht wurde. Helmholtzs Theorie bezieht sich auf zylindrische Röhren, welche von einem ihrer Länge nach gerichteten elektrischen Strome durchflossen werden.

Dabei setzt die Berechnungsweise von Helmholtz voraus:

1. daß die hydrodynamischen Gleichungen für zähe Flüssigkeiten nicht nur für das Innere der Flüssigkeit, sondern auch für den ganzen Bereich der Doppelschichte giltig sind,

2. daß nur eine lamellare Flüssigkeitsbewegung stattfinden kann, d. h. daß die Strömungslinien parallel der Achse seien, was bekanntlich unter gewissen, von Reynolds[3]) präzisierten Bedingungen in Kapillarröhren der Fall ist.

3. daß sich das äußere Potentialgefälle über das Potentialgefälle der Doppelschicht einfach superponiert.

Bezeichnen wir mit φ das elektrische Potential im Falle, daß sich die Flüssigkeit in Ruhe befindet; dann ist φ im ganzen Inneren derselben konstant, gleich φ_i, und nur im Bereich der Doppelschichte erfährt es eine rapide Änderung, so daß der Wert φ_a an der festen Wand von φ_i merklich verschieden ist. Das äußere, den konstanten elektrischen Strom in der Richtung der X-Achse hervorrufende Potential

---

[1]) G. Quincke, Pogg. Ann. **113**. 583. 1861.

[2]) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. 337. 1879; Ges. Abh. I. p. 855. 1882; in letzterer Redaktion sind einige Versehen korrigiert.

[3]) O. Reynolds, Phil. Trans. **174**. 935. 1883.

wird gleich $-i\sigma x$, wenn i die Stromdichte $= J/Q$ und σ den spezifischen Widerstand bedeutet; somit erhalten wir das gesamte Potential U durch Superposition:

$$U = \varphi - i\sigma x \tag{4}$$

Die hydrodynamischen Grundgleichungen nehmen in unserem Falle die Form an:

$$X - \frac{\partial p}{\partial x} = -\eta\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) = -\eta\,\Delta^2 u \tag{5}$$

wenn wir nur eine lamellare Strömung in der Richtung der X-Achse zulassen. Dabei bezeichnet η den Zähigkeitskoeffizienten und X die infolge des äußeren Potentialgefälles auf elektrisch geladene Flüssigkeitsteilchen wirkende Kraft; dieselbe ist gleich dem Produkt aus deren elektrischer Volumdichte ε und dem Potentialgefälle, somit $X = \varepsilon i \sigma$.

Unter Benutzung der POISSONschen Gleichung:

$$\Delta^2 U = -4\pi\varepsilon \tag{6}$$

und unter Berücksichtigung der Relation $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{P}{L}$, wo P die an den Enden der Röhre L wirkende Druckdifferenz bezeichnet, erhält man somit die Grundgleichung:

$$\frac{i\sigma}{4\pi}\Delta^2 U + \frac{P}{L} = \eta\,\Delta^2 u \tag{7}$$

Hierzu kommt noch die Grenzbedingung für die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Wand. HELMHOLTZ läßt der Allgemeinheit wegen die Möglichkeit eines Gleitens der Flüssigkeit längs der festen Wand zu und setzt die Geschwindigkeit an der Grenze

$$u = \zeta\frac{\partial u}{\partial N} \tag{8}$$

wo ζ den Gleitungskoeffizienten, N die nach innen gezogene Normale bedeutet; in den Anwendungen nimmt er jedoch an, daß dieser Koeffizient gleich Null ist, das heißt, daß die äußerste Flüssigkeitsschichte an der festen Wand haftet, was bei den gewöhnlichen Strömungserscheinungen von Flüssigkeiten in Kapillarröhren heute als sicher erwiesene Tatsache gilt. Wenn wir dies zur Vereinfachung von vornherein einführen, so gestaltet sich die weitere Rechnung folgendermaßen:

Die Geschwindigkeit u läßt sich in zwei Teile zerlegen $u = u_0 + u_1$, so daß:

$$\frac{P}{L} = \eta\,\Delta^2 u_0$$

$$\frac{i\sigma}{4\pi}\Delta^2 U = \eta\,\Delta^2 u_1$$

wobei an der Wand die Grenzbedingung gilt: $\bar{u}_1 = \bar{u}_2 = 0$.

Die Bewegung u_0 ist somit die gewöhnliche, in einer zähen Flüssigkeit unter dem Einfluß eines hydrostatischen Druckgefälles P/L vor sich gehende Flüssigkeitsströmung, welche dem POISSEUILLEschen Gesetz gehorcht. Die Bewegung u_1 ist die durch das elektrische Potentialgefälle allein hervorgebrachte Strömung; beide superponieren sich einfach.

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$u_1 = \frac{i\sigma}{4\pi\eta}U + F(x) + C$$

wo F eine beliebige Funktion von x bedeutet. Es wäre von vornherein allerdings möglich, noch eine beliebige Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta^2 u_1 = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)u_1 = 0$$

hinzuzufügen; da aber u_1 an der Wand gleich Null ist, das Potential U daselbst (bei gegebenem x) einen von y und z unabhängigen Wert hat, so folgt aus einem bekannten Satz der Potentialtheorie, daß jene Lösung eine Konstante sein muß; sie ist also schon in C mit einbegriffen. Nun muß aber die Geschwindigkeit u_1 gemäß Voraussetzung (2) von x unabhängig sein; hierdurch bestimmt sich die Funktion

$$F(x) = \frac{i^2 \sigma^2}{4 \pi \eta} x$$

und es bleibt:

$$u_1 = \frac{i \sigma}{4 \pi \eta} \varphi + C \quad .$$

Bezeichnen wir mit φ_a wie früher den Wert des Potentials an der Wandoberfläche, so bestimmt sich die Konstante C aus der Bedingung, daß die Flüssigkeit an der Wand unbeweglich haftet:

$$C = - \frac{i \sigma}{4 \pi \eta} \varphi_a \quad .$$

Somit erhalten wir mit Rücksicht auf das in Voraussetzung (3) Gesagte die allgemein für das Innere von Kapillarröhren giltige Formel:

$$u = u_0 + \frac{i \sigma}{4 \pi \eta} (\varphi_i - \varphi_a) \tag{9}$$

Bei Berücksichtigung der Gleitung ergibt sich nach HELMHOLTZ in analoger Weise:

$$u = u_0 + \frac{i \sigma}{4 \pi \eta} \left(\varphi_i - \varphi_a + \zeta \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right) \tag{10}$$

Diese Formeln, im Verein mit den bekannten Formeln für die Bewegung u_0 einer zähen Flüssigkeit in Kapillarröhren, stellen die HELMHOLTZsche Theorie der Elektrosmose dar.

§ 11. Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante. Bevor wir jedoch mit HELMHOLTZ zur Vergleichung derselben mit dem Beobachtungsmaterial übergehen, bemerken wir vor allem, daß in dieser Ableitung, wie auch in fast allen späteren hierauf gestützten Arbeiten, ein Versehen zu korrigieren ist, welches erst von PELLAT[1]) bemerkt worden ist und welches, wie wir sehen werden, erhebliche Folgen nach sich gezogen hat. Hat nämlich die Flüssigkeit eine von Eins verschiedene Dielektrizitätskonstante K, so nimmt bekanntlich die POISSONsche Gleichung (6) die Form an:

$$K \Delta U = -4 \pi \varepsilon \; .$$

Allerdings könnte es zweifelhaft erscheinen, ob K in den Grenzschichten noch als konstant und gleich dem im Innern gültigen Wert angesehen werden darf; aber wenn man mit HELMHOLTZ den Zähigkeitskoeffizienten η als konstant ansieht, muß man dies wohl auch für K gelten lassen. Die Rechnung bleibt sonst unverändert, nur erhält man schließlich an Stelle von (9) die Schlußformel:

$$u = u_0 + \frac{i \sigma K}{4 \pi \eta} (\varphi_i - \varphi_a) \tag{13}$$

Im folgenden werden wir sämtliche Formeln schon in dieser berichtigten Gestalt, mit Einführung des Faktors K gebrauchen und dementsprechend die von verschiedenen Autoren angegebenen Werte von $(\varphi_i - \varphi_a)$ korrigieren.

§ 12. Anwendung auf Elektrosmose. Aus dieser Formel folgen die Erscheinungen des elektrosmotischen Flüssigkeitstransports, wenn der hydrostatische Überdruck P

[1]) Siehe J. PERRIN, Journ. chim. phys. 2. 607. 1904.



gleich Null gesetzt wird. Da in diesem Falle u_0 verschwindet, folgt für die gesamte pro Zeiteinheit übergehende Flüssigkeitsmenge:

$$M_1 = \frac{J\sigma}{\eta} \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} = \frac{ER^2}{\eta L} \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \tag{14}$$

wo E die Potentialdifferenz an den Enden der Röhre, R den Radius derselben bezeichnet.

Somit ist die in Kapillaren von gegebener Substanz übergeführte Menge einer gewissen Flüssigkeit der Gesamtstromintensität J proportional, ohne Rücksicht auf Weite und Länge der Röhre. HELMHOLTZ zieht die WIEDEMANNschen Messungen an Tondiaphragmen als Bestätigung dieses Satzes heran und berechnet hieraus die Werte $(\varphi_i - \varphi_a)$, doch liegen hier die Versuchsbedingungen wohl etwas anders, wie wir im § 16 noch näher ausführen werden.

§ 13. Anwendung auf Quinckes Fortführungsversuche. Die Formel (14) läßt sich nach HELMHOLTZ auf die Versuche QUINCKES über Fortführung von Flüssigkeiten durch Entladung von Leydener Flaschen anwenden. Integriert man sie nämlich nach der Zeit, so erhält man (unter Annahme, daß die Rückströmung während der Entladungsdauer sich nicht bemerkbar macht) das durch eine gegebene Elektrizitätsmenge $e = \int J\,dt$ übergeführte Flüssigkeitsvolum:

$$\int M\,dt = \frac{e\sigma}{\eta} \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\ . \tag{15}$$

Bei den Versuchen QUINCKES waren aber die Elektroden nicht an den Enden der Überführungsröhre befestigt, so daß die elektrische Kraft nur auf einem Teile der Länge wirksam war. Bezeichnet man mit W_{23} den Zähigkeitswiderstand zwischen den Elektroden (d. h., daß der hydrostatische Überdruck P ein Volum $M = P/W$ überführt), mit W_{14} den Widerstand der ganzen Überführungs- und Steigröhre, so gilt in diesem Falle offenbar:

$$\int M\,dt = \frac{W_{23}}{W_{14}} \frac{e\sigma K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\eta}\ . \tag{16}$$

In der Tat fand QUINCKE Proportionalität der Verschiebung mit der Ladung e, mit der Länge des Stückes zwischen den Elektroden, Abnahme derselben mit Vermehrung der Leitfähigkeit. Die Versuche mit Röhren von verschiedener Weite geben dagegen nur qualitative, aber nicht quantitative Übereinstimmung mit dieser Formel, welche (bei konstantem W_{14}, aber veränderlichem W_{23}) umgekehrte Proportionalität mit der vierten Potenz des Radius erfordern würden. Dies kann von Ungleichartigkeit der inneren Oberfläche herrühren, vielleicht aber auch von einem anderen Umstande, dessen nähere Untersuchung noch der Mühe wert wäre.

Die obige Ableitung gilt nämlich nur in dem Falle, daß der Stromdurchgang so langsam erfolgt, daß man den Zustand als stationär betrachten kann. Geht die Entladung so rasch vor sich, daß die inneren Teile der Flüssigkeit nicht der Bewegung der Wandschichten folgen können, so wird die Überführung offenbar geringer werden, und dieser Umstand muß sich in weiten Röhren eher bemerklich machen als in engen. Tatsächlich galten die erwähnten Gesetzmäßigkeiten nur, wenn QUINCKE die Entladung durch eine eingeschaltete Wassersäule hinreichend verzögerte.

§ 14. Anwendung auf Quinckes Steighöhenversuche. Wird die Flüssigkeitsströmung durch einen entgegenwirkenden hydrostatischen Druck P kompensiert, welcher für sich allein nach POISEUILLES Gesetz ein Volum

$$M_0 = \frac{P}{L} \frac{R^4\pi}{8\eta}$$

überführen würde, so bestimmt sich derselbe aus der Bedingung $M_0 + M = 0$, also folgt der Wert des elektrosmotischen Druckes:

$$P = \frac{2EK(\varphi_i - \varphi_a)}{R^2 \pi} \tag{17}$$

Auch berechnen wir leicht, daß in diesem Fall die resultierende Strömung von der Röhrenwand bis zur Entfernung $\frac{R}{\sqrt{2}}$ von der Röhrenachse im normalen Sinne (in Wasser gegen die Kathode zu), im innern Teile dagegen umgekehrt gerichtet ist.

Eine Bestätigung der obigen Formeln ergeben QUINCKES im § 5 erwähnte, an Wasser in Kapillaren verschiedener Weite angestellte Messungen (Formel (3)), denen zufolge der Druck P dem Querschnitt umgekehrt proportional ist. Aus den Zahlenwerten jener Versuche folgt, unter Annahme $K = 81$, für den Potentialsprung Wasser-Glas: $\varphi_i - \varphi_a = 0{,}052$ Volt.[1])

Im weiteren Verlaufe vergleicht HELMHOLTZ seine Theorie auch mit jenen Versuchen von QUINCKE, in welchen durch Einlegen eines zylindrischen Glasfadens in die fast horizontal gestellte Röhre ein asymmetrisch ringförmiger Querschnitt hergestellt war. Er berechnet die Lösung der Differentialgleichung $\Delta^2 u_0$, welche den derart modifizierten Randbedingungen entspricht, und findet schließlich für kleine Werte der Differenz $R - \varrho$ (wo ϱ den Radius der eingelegten Röhre bedeutet), im Falle, daß der Glasfaden an der Röhre anliegt:[2])

$$P = \frac{6EK(\varphi_i - \varphi_a)}{5\pi(R - \varrho)^2}, \tag{18}$$

während im Falle koaxialer Lage sich ein $^5/_2$ mal so großer Wert ergeben würde. Er berechnet nun die Steighöhe Δh_1 aus den von QUINCKE bei leerer Röhre angegebenen Steighöhen Δh_0 und den Werten von R und ϱ und vergleicht diese Resultate mit den beobachteten Werten von Δh_1:

$2R$	2ϱ	Δh_0	Δh_1 beob.	Δh_1 ber.
0,799	0,341	15	23,7	30,1
0,987	0,341	5,85	10,0	10,2
0,897	0,651	5,49	57,4	44,7
0,897	0,727	5,52	70,4	92,8

Die Übereinstimmung ist für den zweiten Versuch sehr gut, aber für kleinere $(R - \varrho)$ recht mangelhaft. Angesichts des großen Einflusses kleiner Ausbiegungen des Fadens und Ungleichförmigkeiten des Querschnittes ist bei diesen ziemlich rohen Versuchen wohl auch keine bessere Übereinstimmung zu erwarten.

§ 15. Anwendung auf Strömungsströme. Eine weitere quantitative Vergleichung seiner Theorie führte HELMHOLTZ hinsichtlich der Strömungsströme aus. Diese stellen, wie früher erwähnt, gleichsam einen Konvektionsstrom dar, in dem die bewegte Flüssigkeit auch die der Wand benachbarten, geladenen Schichten teilweise mitführt.

Da die Flüssigkeit an der Wand haftet, so ist die Geschwindigkeit in der Entfernung N von derselben: $\frac{\partial u}{\partial N} N$, und die pro Zeiteinheit durch den ganzen Querschnitt der Röhre hindurchgeführte Ladung wird:

$$J = \int\!\!\int \varepsilon \frac{\partial u}{\partial N} N \, dN \, ds \quad . \tag{19}$$

[1]) Während HELMHOLTZ infolge Übersehens des Faktors K den Wert 3,9346 Daniell erhält.
[2]) Der Faktor $(\varphi_i - \varphi_a)$ ist bei HELMHOLTZ aus Versehen weggefallen.

Für die Elektrizitätsdichte ε gibt die POISSONsche Gleichung angenähert:

$$\varepsilon = -\frac{K}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial N^2},$$

somit erhält man durch partielle Integration über den Bereich der geladenen Doppelschichte bis zu dem Punkte im Inneren i, wo das Potential konstant wird:

$$\int \varepsilon N dN = \frac{K}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a) \,.$$

Andererseits ist $\eta\int\frac{\partial u}{\partial N}ds$ gleich der gesamten auf den Querschnitt wirkenden Reibungskraft, welche dem Produkt aus dem hydrostatischen Druckgefälle P/L und dem Querschnitt Q gleich sein muß. Somit resultiert für die Intensität des Konvektionsstromes:

$$J = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\frac{PQ}{\eta L}, \tag{20}$$

was im Falle kreisförmiger Röhren laut dem POISEUILLEschen Gesetz auch in der Form:

$$J = 2K(\varphi_i - \varphi_a)u_m \tag{21}$$

geschrieben werden kann, wenn man die mittlere Strömungsgeschwindigkeit mit u_m bezeichnet. Wird der Strömungsstrom J durch eine entgegengeschaltete Potentialdifferenz E kompensiert, so muß dieselbe offenbar betragen:

$$E = \frac{JL\sigma}{Q} = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\frac{P\sigma}{\eta}\,. \tag{22}$$

Also sollte die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes dem angewendeten hydrostatischen Überdruck proportional sein, ohne von Länge und Weite der Kapillare abzuhängen. Die in § 8 besprochenen Versuche von HAGA und CLARK haben dieses theoretische Resultat nur zum Teile bestätigt, indem die Unabhängigkeit von der Röhrenweite nicht klar hervortrat. Bei den Messungen CLARKS war eine Abnahme der Potentialdifferenzen mit Vergrößerung des Querschnittes unverkennbar. Dies führt jedoch HELMHOLTZ sehr richtig darauf zurück, daß, wie aus den von CLARK angegebenen Durchflußmengen hervorgeht, bei den weiteren Röhren das POISEUILLEsche Gesetz auch nicht annähernd erfüllt war. In denselben hatte also die Flüssigkeitsbewegung einen turbulenten Charakter, während die Berechnung von HELMHOLTZ nur auf langsame, lamellare Strömung anwendbar ist.

Auch die Versuche EDLUNDS konnte HELMHOLTZ aus demselben Grunde nur teilweise zur Verifikation der Formel (21) verwenden.

II. Verallgemeinerung der Helmholtzschen Theorie für Gefäße beliebiger Gestalt. Theorie der Kataphorese.

§ 16. Verallgemeinerung der Theorie durch Smoluchowski. HELMHOLTZ hat auch die Versuche WIEDEMANNS und QUINCKES an Diaphragmen zur Bestätigung seiner Formeln herangezogen, indem er jene Diaphragmen als Systeme von Kapillarröhren auffaßte. Davon kann aber wohl keine Rede sein, daß die Poren eines Tongefäßes tatsächlich geradlinige Kapillaren von konstantem Querschnitt seien, und noch weniger kann dies von den unregelmäßigen Hohlräumen der aus losen Körnern zusammengesetzten Diaphragmen QUINCKES gelten. Hier bedarf also die HELMHOLTZsche Theorie einer Ergänzung, resp. Verallgemeinerung, welche von SMOLUCHOWSKI[1]) gegeben worden ist.

[1]) M. v. SMOLUCHOWSKI, Krak. Anz. 1903. 182.



Die Berechnung von SMOLUCHOWSKI bezieht sich auf ein Gefäß aus isolierendem Material von ganz beliebiger Gestalt. Die Grundannahmen (1) und (3) der HELMHOLTZschen Theorie werden unverändert übernommen und Annahme (2) wird dahin verallgemeinert, daß die Flüssigkeitsbewegung eine „langsame" Strömung sein soll, das heißt, daß in den hydrodynamischen Gleichungen die von der kinetischen Energie herrührenden Glieder $\varrho u \frac{\partial u}{\partial x}$ usw. gegenüber dem Einfluß der Zähigkeit, welchen die Glieder $\eta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ usw. repräsentieren, zu vernachlässigen sind. Diese Voraussetzung bedingt (infolge der linearen Form der Gleichungen) Proportionalität der Strömungsgeschwindigkeit mit dem wirksamen hydrostatischen Überdruck, was das experimentell kontrollierbare, charakteristische Merkmal der „langsamen" Strömung zäher Flüssigkeiten bildet.

Ohne auf die Einzelheiten der mathematischen Analyse einzugehen, seien nur die Schlußresultate verzeichnet. Für den Fall der Elektrosmose folgt, daß die Strömungslinien der Flüssigkeit mit den elektrischen Stromlinien identisch sein müssen (mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Elektroden), so zwar daß die Geschwindigkeit an jedem Punkte gleich wird der daselbst herrschenden elektrischen Stromstärke, multipliziert mit dem Faktor $\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)\sigma}{4\pi\eta}$.

Somit wird das im Ganzen durch den Strom fortgeführte Flüssigkeitsvolum, genau so wie im Falle zylindrischer Kapillarröhren, betragen:

$$M = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{J\sigma}{\eta}. \tag{23}$$

Für den elektrosmotischen Druck ergibt sich die allgemeine Formel:

$$P = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{J\sigma W}{\eta} \tag{24}$$

Hierin bedeutet W den hydrodynamischen Zähigkeitswiderstand des Gefäßes, das ist die durch die Relation $P = WM$ definierte Größe. Als Spezialfall folgt hieraus für zylindrische Röhren, mit $W = \frac{8\eta L}{R^4\pi}$, tatsächlich die HELMHOLTZsche Formel (17).

Für die elektromotorische Kraft der Strömungsströme erhält man den Wert:

$$E = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{P\sigma}{\eta}, \tag{25}$$

welcher mit der zweiten Form von (22) identisch ist.

Wie man sieht, ermöglichen diese Formeln eine einfache und ganz strenge Berechnung von $(\varphi_i - \varphi_a)$ auch aus Versuchen an Diaphragmen, ohne daß man die Größe der Poren derselben zu kennen braucht, falls nur die Größen W usw. experimentell bestimmt sind.

§ 17. Vergleich mit Beobachtungsresultaten. Mit diesen allgemeinen Formeln können wir nun die auf Diaphragmen bezüglichen Resultate vergleichen. WIEDEMANNS Satz (§ 2), demzufolge das Verhältnis M/J von der Oberfläche und Dicke der Tonplatte unabhängig ist, wird durch Formel (23) dargestellt. Ebenso stimmt die empirische Formel (1) § 3 mit (24), da ja der Widerstand W der Tonplatte proportional ist mit dem Verhältnis der Dicke zur Oberfläche. Jene Formel scheint auch eine Bestätigung der Abhängigkeit vom Leitungswiderstand σ zu geben, indem für Lösungen verschiedener Konzentration $(\varphi_i - \varphi_a)$ konstant bleiben würde, doch widersprechen dem die genauen Zahlenwerte der Versuche, sowie die ausführlichen Untersuchungen FREUNDS. Man muß also schließen, daß die Potential-



differenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ von der Natur und Konzentration der Lösung abhängt, was ja von vornherein durchaus wahrscheinlich ist und heute durch später zu besprechende Versuche (Abschnitt C) als unzweifelhaft erwiesen betrachtet werden muß.

Auch was die Strömungsströme anbelangt, wird die Theorie durch die QUINCKEschen Diaphragmenversuche (§ 7) bestätigt, insofern als dieselben Proportionalität von E und P, unabhängig von Größe und Dicke der Diaphragmen, ergeben haben. Leider sind jedoch jene Messungen nicht zur quantitativen Berechnung von $(\varphi_i - \varphi_a)$ verwendbar, da der Leitungswiderstand σ der angewendeten Flüssigkeiten nicht bestimmt wurde.

§ 18. Theorie der Kataphorese suspendierter Teilchen. Die Verallgemeinerung der HELMHOLTZschen Theorie auf Gefäßwände beliebiger Gestalt bot SMOLUCHOWSKI auch das Mittel, die Kataphorese kleiner Teilchen quantitativ zu berechnen. Stellen wir uns eine Kugel aus isolierendem Material in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit vor, welche in der Richtung der X-Achse von einem elektrischen Strom (mit der Stromdichte i) durchflossen wird.

Die elektrischen Stromlinien verlaufen an der Kugel-Oberfläche in tangentialer Richtung und setzen, falls die Kugel unbeweglich ist, die angrenzenden geladenen Flüssigkeitsschichten in Bewegung; diese ziehen die übrige Flüssigkeit nach sich, so zwar, daß dieselbe dem vorher abgeleiteten Satze gemäß in größerer Entfernung von der Kugel eine gleichförmige Geschwindigkeit $\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)\sigma i}{4\pi\eta}$ annimmt.

Ist dagegen die Flüssigkeit unbeweglich, aber die Kugel verschiebbar, so muß sie sich offenbar mit derselben Geschwindigkeit dem Strom entgegen bewegen, und ganz dieselbe Rechnung bleibt auch für einen Körper von ganz beliebiger Gestalt giltig. Im Potentialgefälle Eins werden also derartige Körper ganz unabhängig von ihrer Größe und Gestalt, mit einer „kataphoretischen" Geschwindigkeit:

$$V = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\eta} \tag{26}$$

in der Richtung gegen die Anode zu wandern. Es gilt hierin das absolute elektrostatische Maß, drückt man also $\varphi_i - \varphi_a$ in Volt aus und bezieht das Potentialgefälle auf Volt/cm als Einheit, so ist noch der Faktor $(1/300)^2$ einzuführen. Handelt es sich z. B. um Glaspartikeln in Wasser, so kann man nach QUINCKES Versuchen für $(\varphi_i - \varphi_a)$ den Wert 0,05 Volt annehmen und erhält so $V = 0{,}00034$ cm/sec.

§ 19. Vergleich mit Beobachtungen von Quincke, Burton, R. Ellis u. a. QUINCKE beobachtete tatsächlich, daß die Geschwindigkeit von Lycopodiumteilchen der Stromintensität proportional war, und man kann aus seinen Angaben (siehe § 6) den Wert $V = 0{,}00035$ errechnen, doch läßt sich eine eingehende Vergleichung mit der Formel (26) nicht ausführen, da hierin die unbekannte Größe $(\varphi_i - \varphi_a)$ für Lycopodium-Wasser eingeht, und außerdem, da QUINCKE in seinen Messungen den Einfluß der elektrosmotischen Flüssigkeitsströmungen nicht eliminierte.

Ob die Korngröße die Wanderungsgeschwindigkeit beeinflußt, hat QUINCKE nicht eigens untersucht. In diesem Punkte sind dessen Versuche durch neuere Arbeiten wesentlich ergänzt worden, welche an dieser Stelle kurz besprochen werden mögen. So scheint eine Beobachtung von BURTON[1]) die Unabhängigkeit der kataphoretischen Geschwindigkeit von der Teilchengröße zu erweisen. Derselbe stellte nach dem BREDIGschen Verfahren drei kolloidale Silber-Suspensionen von verschiedener Teilchengröße her, indem er Bogenentladungen unter Anwendung von verschiedenen Stromstärken zwischen Silberelektroden in Wasser einleitete. Die kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten betrugen 19,7, 19,6, 19,3 $\cdot 10^{-5}$ cm/sec,

[1]) E. F. BURTON, Phil. Mag. **11**. 439. 1906.

waren also innerhalb der Versuchsfehler gleich. Überdies spricht auch das Bestehen einer scharfen Grenzfläche zwischen Suspension und reiner Flüssigkeit bei der Kataphorese nach WHITNEY und BLAKEs Methode (siehe §58) für eine gleiche Wanderungsgeschwindigkeit aller Teilchen.

COTTON und MOUTON[1]), sowie RIDSDALE ELLIS[2]) bemerken zwar bei Anwendung mikroskopischer Beobachtungsmethoden, daß die Geschwindigkeit von der Teilchengröße abhängt, doch scheint sich dies nur auf die in der Nähe der Wand befindlichen Teilchen zu beziehen. Eine solche Erscheinung ist auch nach der Theorie vorauszusehen, denn das homogene Potentialgefälle wird infolge Anwesenheit eines nicht leitenden Teilchens in der Nähe der Wand modifiziert. Also wird auch die kataphoretische Geschwindigkeit von Teilchen, die sich nahe der Wand befinden, eine andere sein als im Inneren der Flüssigkeit, und zwar muß dieser Unterschied von dem Verhältnis der Teilchengröße zur Entfernung von der Wand abhängen. Eine genauere quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse ist noch ausständig.

§ 20. Korrektion infolge Strömung des umgebenden Mediums. Überdies übt die Wand noch einen anderen störenden Einfluß aus, den wir schon anläßlich der QUINCKEschen Versuche erwähnten. Die derselben anliegende Doppelschichte muß nämlich eine tangentiale Bewegung der äußeren Flüssigkeitsschichte hervorrufen, wie bei gewöhnlicher elektrischer Endosmose, welche im Falle eines geschlossenen Gefäßes mit einem Rückströmen der Flüssigkeit im Innern verbunden sein muß; und diese Strömungen müssen sich über die Eigenbewegung der Teilchen superponieren.[3])

Eingehendere quantitative Untersuchungen hierüber hat RIDSDALE ELLIS (loc. cit.) angestellt. Dieser Autor hat die Geschwindigkeiten V' von Tröpfchen einer Ölemulsion in verschiedenen Tiefen x innerhalb der 0,6 mm dicken Flüssigkeitsschichte zwischen Objektträger und Deckglas gemessen und hat dabei folgende Werte gefunden:

x	0	0,013	0,027	0,040	0,053	0,062	0,133	0,173	0,213	0,267	0,333	mm
V'	−0,95	−0.66	0,00	+0,55	+0,72	+1,39	+3,00	+4,00	+5,00	+5,40	+5,50	10^{-4} cm/sec.

Ist v die Geschwindigkeit des Wassers, V jene der Teilchen relativ gegen das Wasser, so wird die beobachtete Geschwindigkeit $V' = V + v$; da nun $\int v\,dx = 0$ sein muß, folgert R. ELLIS, daß die wahre kataphoretische Geschwindigkeit V gleich ist der mittleren Geschwindigkeit

$$V = \frac{1}{x}\int V'\,dx \quad ,$$

welche sich durch graphische Integration ermitteln läßt. Anstatt dieser mühsamen Operation benutzt aber der Autor in der Folge ein anderes Verfahren, indem er die Geschwindigkeiten V aus den in der Mitte und an der Oberfläche beobachteten Werten von V', welche wir mit $V'(^1/_2)$ und $V'(0)$ bezeichnen, mittels der rein empirischen Formel ableitet:

$$V = 0{\cdot}361\, V'(0) + 0{\cdot}639\, V'(\tfrac{1}{2}) \tag{27}$$

Es ist nun leicht, für diesen Fall nach (13) eine rationelle Formel abzuleiten, wenn man die Gesetze der Strömung zäher Flüssigkeiten zwischen parallelen Wänden heranzieht. Diesen zufolge wird die Geschwindigkeit v gegeben sein durch:

$$v = v_0\left[1 - 6\left\{\frac{x}{d} - \left(\frac{x}{d}\right)^2\right\}\right] \tag{28}$$

---

[1]) A. COTTON u. H. MOUTON, Journ. chim. phys. **4.** 365. 1906; C. R. **138.** 1584. 1904.

[2]) RIDSDALE ELLIS, Zeitschr. f. phys. Chem. **78.** 321. 1911; siehe § 62.

[3]) COTTON u. MOUTON führen (l. c.) einige Beobachtungen an, welche sich mit der hier dargelegten Auffassung schwer vereinigen lassen. Weitere Aufklärung hierüber, wie auch über die angeblich nach QUINCKE bei stärkeren Strömen eintretende Umkehr der Bewegung ist wünschenswert.

wo v_0 die Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche, d die Gesamtdicke der Flüssigkeitsschichte bedeutet. Hieraus folgt:

$$V'(0) = V + v_0; \quad V'\left(\frac{1}{2}\right) = V - \frac{v_0}{2} \quad ;$$

und für den gesuchten Wert V erhält man die Formel:

$$V = \tfrac{1}{3} V'(0) + \tfrac{2}{3} V'(\tfrac{1}{2}) \tag{29}$$

welche im übrigen, entgegen der Ansicht von R. ELLIS, unabhängig von der Dicke der Schichte und von der Zähigkeit der Flüssigkeit gelten soll. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit V' von x wäre durch eine Parabel dargestellt. Tatsächlich stimmen die Messungen von R. ELLIS hiermit nahe überein, so daß man dies wohl als eine schöne Bestätigung der Theorie der elektrosmotischen Erscheinungen ansehen kann.

Die Abweichung der Zahlenkoeffizienten der Formel (27) von (29) dürfte vielleicht auf die vorher erwähnte, die Größe von $V'(0)$ beeinflussende Fehlerquelle zurückzuführen sein. Daher wäre es wohl zweckmäßiger, die Geschwindigkeit an der Oberfläche $V'(0)$ (welche sich ohnehin nur durch Extrapolation genau bestimmen läßt) ganz von der Formel auszuschließen und z. B. als Grundlage der Berechnung die Geschwindigkeiten in den Tiefen $\frac{d}{2}$ und $\frac{d}{6}$ zu benutzen, wofür man erhält:

$$V = \tfrac{3}{4} V'(\tfrac{1}{6}) + \tfrac{1}{4} V'(\tfrac{1}{2}) \tag{30}$$

Auch könnte man die Geschwindigkeit einfach in der Tiefe

$$x = d\left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}}\right) \tag{31}$$

beobachten, wo v verschwindet und daher direkt $V = V'$ wird.

Erst diese Untersuchungen haben die Ableitung quantitativ genauer Resultate mittels der mikroskopischen Methode ermöglicht.

Für kreisförmige Röhren würde in analoger Weise folgen, daß die Geschwindigkeit V' in der Mitte gleich ist der Differenz $V' = V - v_0$, an der Röhrenoberfläche gleich der Summe $V' = V + v_0$. Auf weite Röhren, wie sie WHITNEY und BLAKE, BURTON u. a. bei ihren Untersuchungen über Kataphorese kolloidaler Lösungen (§ 58) gebrauchten, sind diese Formeln wohl nicht anwendbar, da sie eine stationäre lamellare Strömung voraussetzen.

Überraschend ist übrigens die Raschheit, mit welcher sich die kataphoretische Bewegung einstellt; dieselbe wird durch eine Beobachtung von COTTON und MOUTON (loc. cit.) charakterisiert, welche durch Wechselströme hin und hergehende Bewegungen, durch ein elektrostatisches Drehfeld kreisförmige Bewegungen der Teilchen hervorbrachten.

§ 21. Zusammenhang mit Wanderung der elektrolytischen Ionen. Ein bemerkenswerter Umstand ist, wie SMOLUCHOWSKI (loc. cit. p. 191) hervorhebt, die Übereinstimmung der Größenordnung der kataphoretischen Geschwindigkeiten mit der Wanderungsgeschwindigkeit elektrolytischer Ionen (und zwar der langsamsten unter denselben). Im Bestreben, einen inneren Zusammenhang beider Erscheinungen herzustellen, haben sich manche Autoren (BILLITER, W. C. LEWIS, R. ELLIS)[1] verleiten lassen, die elektrische Kataphorese als eine zu der Bewegung elektrisch geladener Tröpfchen in Luft analoge Erscheinung anzusehen, und haben sogar versucht, die „elektrischen Ladungen" der Teilchen aus dem STOKESschen Widerstandsgesetz abzuleiten.

---

[1]) J. BILLITER, l. c. § 60. — W. C. LEWIS, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. **4.** 211. 1909. — R. ELLIS, Zeitschr. f. phys. Chem. **78.** 321. 1911.

Demgegenüber sei auf die fundamentalen Unterschiede beider Erscheinungen hingewiesen: Die von Millikan[1]) u. a. untersuchten Tröpfchen befinden sich in ionenfreier, isolierender Luft; sie werden dank ihrer statischen Ladung durch das äußere Feld bewegt, wobei die Luft als zähes reibendes Medium wirkt, in welchem das Stokessche Stromsystem[2]):

$$\left.\begin{aligned} u &= c\left(1-\frac{3}{4}\frac{a}{r}-\frac{1}{4}\frac{a^3}{r^3}\right)-\frac{3}{4}\frac{c\,a\,x^2}{r^3}\left(1-\frac{a^2}{r^2}\right) \\ v &= \qquad\qquad\qquad\qquad -\frac{3}{4}\frac{c\,a\,x\,y}{r^3}\left(1-\frac{a^2}{r^2}\right) \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

(in bezug auf die ruhend gedachte Kugel vom Radius a) entsteht.

Dagegen ist die Ladung der elektrischen Doppelschicht der von R. Ellis untersuchten, in Wasser suspendierten Öltröpfchen im ganzen gleich Null. Sie bewegen sich dadurch, daß sie die umgebende Flüssigkeit infolge Verschiebung der äußeren Doppelschicht Belegung aktiv in Bewegung setzen, so daß um die Kugel ein Stromsystem entsteht:

$$\left.\begin{aligned} u &= c\left(1+\frac{a^3}{2\,r^3}-\frac{3\,a^3x^2}{2\,r^5}\right) \\ v &= \qquad\qquad -\frac{3\,a^3x\,y}{2\,r^5} \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Die Anwendung des Stokesschen Widerstandsgesetzes hat da gar keinen Sinn. So stellt sich die Sache wenigstens, falls die Doppelschichttheorie der elektrosmotischen Erscheinungen richtig ist, woran zu zweifeln wir vorderhand keinen Grund haben.

Dagegen könnte man in etwas gewagter Weise umgekehrt die Wanderung der Ionen als einen Extremfall der Formel (26) auffassen. Denn die kataphoretische Geschwindigkeit ist vom Radius unabhängig; wenn man sich nun ein Anion als geladene Kugel vorstellt, so bildet deren Oberfläche die „äußere" Doppelschichtbelegung, während die „innere" Belegung durch die Endpunkte der von der Kugel ausgehenden Kraftlinien dargestellt wird. Handelt es sich um stark verdünnte Lösungen, so befinden sich jene Endpunkte, nämlich die Kationen, in einer im Vergleich zum Kugelradius erheblichen Entfernung; daher ist näherungsweise die Potentialdifferenz:

$$K(\varphi_i-\varphi_a)=\frac{e}{a}$$

(wo e die Ladung, a den Radius des Anions bedeutet).

Somit ergibt sich die Formel:

$$V=\frac{e}{4\,\pi\,a\,\eta}\,.$$

Andererseits würde die Extrapolation der auf Millikans Öltröpfchen bezüglichen Stokesschen Formel ein nur im Zahlenkoeffizienten verschiedenes Resultat ergeben:

$$V=\frac{e}{6\,\pi\,a\,\eta}\,.$$

Selbstverständlich sind beide Formeln auf den Fall von Ionen nicht strenge anwendbar, aber bekanntlich stimmt die Größenordnung des so errechneten a annähernd mit den Molekularradien, und obige Überlegung mag auch den scheinbaren

[1]) R. A. Millikan, Phys. Ztschr. 11. 1097. 1910.
[2]) Vgl. z. B. Lamb, Lehrb. d. Hydrodynamik. 1907. p. 683.



Zusammenhang der kataphoretischen und elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten teilweise erklären. Weitere Aufklärung muß einer künftigen Theorie der Doppelschichten vorbehalten bleiben.

§ 22. Theorie der kataphoretischen Ströme. Bei dieser Gelegenheit möchte Referent auch einige Bemerkungen einschalten, welche das zur Kataphorese inverse Phänomen betreffen: nämlich die Erzeugung von elektrischen Strömen durch Bewegung fester Körper in einer Flüssigkeit.

Da auch in diesem Falle die elektromotorische Kraft durch relative Bewegung von Flüssigkeit und festem Körper hervorgerufen wird, sind hier die allgemeinen Gleichungen für Strömungsströme (25) in unveränderter Form maßgebend:

$$\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{\sigma(p_2 - p_1)}{\eta} .$$

Handelt es sich z. B. um langsame Bewegung einer Kugel in einer unendlich ausgedehnten zähen Flüssigkeit, so ist der hydrostatische Überdruck in der Umgebung derselben:

$$p_2 - p_1 = \frac{3}{2} \eta V R \frac{\cos\varphi}{r^2} \tag{34}$$

wo V die Geschwindigkeit der Kugel, R deren Radius, φ den Winkel zwischen dem Radiusvektor r und der Bewegungsrichtung bedeutet.

Daher wird das Potential in der Umgebung der Kugel

$$\Phi = \frac{3K(\varphi_i - \varphi_a)}{8\pi} V R \sigma \frac{\cos\varphi}{r^2}$$

oder nach Einführung des Stokesschen Fallgesetzes:

$$\Phi = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{R^3 \sigma (\varrho - \varrho_1) g}{3\eta} \frac{\cos\varphi}{r^2} . \tag{35}$$

Die entstehende elektromotorische Kraft würde somit auf wachsende Entfernung r von der Kugel rasch abnehmen.

Wesentlich anders steht aber die Sache, wenn die Kugel sich innerhalb einer Röhre bewegt, oder wenn es sich z. B. um eine aus zahlreichen derartigen Kugeln bestehende Suspension handelt. In letzterem Falle ist der wirksame Überdruck gleich dem scheinbaren Gewicht der Kugeln, deren Anzahl n pro Volumeinheit sein möge, also würde die pro Längeneinheit der Röhre entfallende Potentialdifferenz betragen:

$$E = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)\sigma}{3\eta} R^3 (\varrho - \varrho') g n . \tag{36}$$

§ 23. Versuche von Dorn, Billiter, Mäkelt. Beobachtungen solcher kataphoretischen Ströme sind tatsächlich von Dorn[1]) angestellt worden, welcher Glasperlen oder Sand in einer mit Wasser gefüllten Röhre durch Umlegen derselben niedersinken ließ und dabei das Entstehen einer galvanometrisch meßbaren Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden konstatierte, welche in seitlichen Ansatzstücken nahe den Enden der Röhre eingeschmolzen waren. Das Galvanometer setzte sich mit dem Momente in Bewegung, wo die Teilchen ihre Fallbewegung begannen, und zeigte dabei einen von der oberen Elektrode ausgehenden Strom an; mit Aufhören der Fallbewegung kehrte es fast vollständig in seine Ruhelage zurück.

Dorn selbst erklärt dies ganz richtig als die zur Kataphorese inverse Erscheinung: „die Körperchen sind negativ, die unmittelbar angrenzende Wasserschicht positiv elektrisch; infolge der Bewegung bleiben positiv geladene Wasserteilchen zurück,

---

[1]) E. Dorn, Wied. Ann. **10**, 70. 1880.

während die negative Elektrizität auf der vorangehenden Seite des Körperchens dem durchlaufenen Wasser positive Elektrizität entzieht und negative frei macht. Die freigewordenen Elektrizitäten vereinigen sich durch das Wasser und den Galvanometerdraht". Leider sind jedoch keine Zahlenangaben vorhanden, welche einen quantitativen Vergleich der Formeln (35) oder (36) ermöglichen würden.[1]

Später sind analoge Versuche noch von Billiter[2] und Mäkelt[3] angestellt worden, jedoch größtenteils mit Benutzung von leitenden Körpern, wie Metallpulver, Metalldraht, Metallfolie (meistens Silber) zwischen Elektroden von gleichem Metall und zwar meist in Lösungen von Salzen des benutzten Metalls. Dabei erhält man stärkere und länger dauernde Effekte und die Resultate unterscheiden sich, wenigstens bei Mäkelt, welcher die Stromzeitkurven graphisch angibt, darin, daß erst im Momente des Auftreffens auf die untere Elektrode ein Stromstoß erfolgte, welcher dann rasch zu einem mehrere Minuten konstanten Wert absank, oder auch, daß von jenem Momente an der Strom allmählich zu einem konstanten Wert asymptotisch anstieg.

Allerdings war auch die Versuchsanordnung etwas anderes als wie bei Dorn, indem Mäkelt ein relativ kurzes und weites Rohr benutzte, und die Teilchen bis auf die untere Elektrode fielen, was mehr den Bedingungen der Formel (35) entsprechen würde.

Inwiefern sich letztere Versuche in die obige Theorie einordnen lassen, ist übrigens noch ganz ungewiß, da in derselben die Isolationsfähigkeit der Teilchen eine wesentliche Rolle spielt. Jedenfalls ist der kataphoretische Strömungsstrom nur während des Fallens tätig, und die nachher andauernden Stromreste können wohl nur auf sekundären Konzentrations- und Polarisationserscheinungen beruhen. Siehe übrigens betreffs Einflusses der Elektroden § 35, betreffs Billiters Theorie § 31, 67, 69.

[Nachtrag bei der Korrektur.] Interessantes quantitatives Versuchsmaterial über kataphoretische Ströme, welches die in § 22 entwickelte Theorie derselben in schöner Weise bestätigt und teilweise ergänzt, ist jüngst von J. Stock[4] erbracht worden. Es wurde Nitrobenzol mit feinem suspendierten Quarzpulver in eine 200 cm lange Glasröhre eingefüllt, welche mit fünf in seitlichen Ansätzen angebrachten Elektroden versehen war. Die zwei äußersten derselben konnten behufs Messung der Leitfähigkeit mit einer Spannung von 120 Volt und einem Galvanometer verbunden werden, die übrigen dienten zur Messung der Potentialdifferenz (mittels Elektrometers) zwischen zwei um 110 cm beziehungsweise 55 cm entfernten Punkten der Röhre.

Die durch das langsame Niedersinken des Quarzpulvers bewirkte Potentialdifferenz E war bei Anwendung einer gleichförmigen Suspension proportional dem Abstand der Elektroden und stimmte in bezug auf die Abhängigkeit von der Menge des eingefüllten Pulvers und von der Leitfähigkeit der Suspension mit der vom Referenten aufgestellten Formel (36) überein, indem das Produkt aus Elektrometer- und Galvanometer-Ausschlag sehr nahe proportional der angewendeten Quarzpulvermenge zunahm.

Doch wuchs die Potentialdifferenz E nur bei geringen Pulvermengen proportional mit denselben; bei wachsender Menge strebte sie einem Maximalwert von ca. 4 Volt zu, was sich aus der Abhängigkeit des mittleren Widerstandes der Suspension σ von der in ihr enthaltenen Quarzmenge erklärt, indem σ mit Zunahme derselben infolge der in § 37 besprochenen Oberflächenleitung abnimmt.

---

[1] Im Falle der Glasperlen handelt es sich übrigens sicher um turbulente Bewegungen, welche außerhalb der Gültigkeitsgrenzen jener Formeln stehen. Vgl. § 34.

[2] J. Billiter, Ann. d. Phys. **11.** 921, 937. 1903; Wien. Ber. (2a). **113.** 861. 1904.

[3] E. Mäkelt, Dissert. Dresden 1909. — H. Freundlich u. E. Mäkelt, Ztschr. f. Elektroch. **15.** 165. 1909.

[4] J. Stock, Krak. Anz. A 1913. p. 131.



In einer weiteren Arbeit[1]) hat STOCK diese Versuche auf andere Flüssigkeiten, von großem spezifischen Widerstand σ, nämlich Äther und Toluol, ausgedehnt. Für Äther ergibt sich ein Wert $(\varphi_i - \varphi_a) = 0{,}0035$ Volt, dessen Kleinheit im Verein mit dem geringen Werte der Dielektrizitätskonstante K die Tatsache erklären dürfte, daß QUINCKE und PERRIN bei Anwendung von Äther keine Elektrosmose bemerkten. Toluol, dessen Verhalten sonst etwas abweichend ist, wies die größten bisher beobachteten Potentialdifferenzen E (gegen 80 Volt) auf. Das Zeichen derselben war dasselbe wie bei Wasser, Nitrobenzol und Äther.

III. Lambs Theorie.

§ 24. Modifikation der Helmholtzschen Theorie durch Lamb. Außer dieser, auf HELMHOLTZS Anschauungen aufgebauten Theorie gibt es noch eine etwas abweichende Theorie der elektrosmctischen Erscheinungen, welche von LAMB[2]) herrührt. LAMB verwirft die HELMHOLTZsche Annahme (1), daß die Bewegung der Flüssigkeit innerhalb des Bereiches der Doppelschichte den gewöhnlichen Gleichungen zäher Flüssigkeiten Genüge leiste, sowie die später eingeführte Annahme, daß die äußerste Schichte derselben an der festen Wand unbeweglich hafte.

Er betrachtet die Doppelschichte als einen Kondensator, dessen Belegungen eine Distanz d besitzen, und dessen innere, der Flüssigkeit angehörende Belegung sich längs der anderen gleitend verschieben könne, so zwar, daß sie unter Einfluß einer tangentialen Kraft X eine Geschwindigkeit $u = X/\beta$ annehme, wo β der Koeffizient der gleitenden Reibung ist.

Da unter dieser Annahme die Kraft X gleich ist dem Produkt der Ladungsdichte des Kondensators und des äußeren tangentialen Potentialgefälles $\partial\Phi/\partial x$, so folgt:

$$X = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d} \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \beta \bar{u} \; . \; . \qquad (37)$$

Somit wird sich die innere Kondensatorbelegung mit der Geschwindigkeit

$$\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d} \frac{J\sigma}{Q\beta}$$

in der Richtung der X-Achse bewegen, und die ganze Flüssigkeit im Kapillarrohr wird dieselbe Geschwindigkeit annehmen, falls kein hydrostatischer Druck entgegenwirkt, so daß das gesamte elektrosmotisch übergeführte Volumen betragen wird:

$$M = \frac{J\sigma}{\beta} \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d} \qquad (38)$$

Wird der Koeffizient β gleich $\beta = \eta/l$ gesetzt, so sehen wir, daß diese Formel mit der HELMHOLTZschen (14) identisch wird, nur daß $(\varphi_i - \varphi_a)$ durch $\frac{l(\varphi_i - \varphi_a)}{d}$ ersetzt ist. Ebenso erhält man mittels ziemlich einfacher Überlegungen die übrigen Formeln (17), (22), (26), aber alle noch mit dem Faktor $\frac{l}{d}$ versehen.

§ 25. Vergleich beider Theorien. Sämtliche vorher erwähnten Versuche kann man somit natürlich in gleicher Weise auch als Bestätigung der LAMBschen Theorie ansehen, und es läßt sich aus denselben kein direkter Anhaltspunkt zur Entscheidung zwischen den beiden Anschauungen gewinnen, so lange $(\varphi_i - \varphi_a)$ nicht auf andere Weise bestimmt wird.

[1]) Welche demnächst in dem Krak. Anz. 1914 erscheinen wird.
[2]) H. LAMB, Phil. Mag. **25**. 52. 1888.

Der Unterschied beruht im Grunde darauf, daß Helmholtz einen kontinuierlichen Übergang des Bewegungs- und Ladungszustandes annimmt, Lamb dagegen einen diskontinuierlichen. Würde die Dicke der Doppelschichte kleiner sein als Moleküldimensionen, so wäre wahrscheinlich Lambs Berechnungsmethode passender, ist sie dagegen erheblich größer, so wird Helmholtzs Anschauung der Wahrheit näher kommen. Da wir aber bezüglich jener Größe bisher auf sehr unsichere Vermutungen angewiesen sind, kann man von vornherein keine Entscheidung fällen.[1]) Gewissen, später näher zu entwickelnden Anschauungen Freundlichs u. a. zufolge würde allerdings die Helmholtzsche Theorie besser entsprechen.

Übrigens hat Helmholtz, wie schon bemerkt wurde, selbst auch die Möglichkeit einer Gleitung ins Auge gefaßt und hat für den elektrosmotischen Druck an Stelle von (15) die allgemeine Formel abgeleitet:

$$P = \frac{2K\left(\varphi_i - \varphi_a + \zeta \frac{\partial \varphi}{\partial N}\right) E}{\pi (R^2 + 4R\zeta)} . \tag{39}$$

Daß Quinckes Versuche umgekehrte Proportionalität mit R^2 ergeben haben, sah er jedoch als Beweis dafür an, daß der Gleitungskoeffizient ζ gleich Null sei. Nun ist es ja allerdings möglich, daß die Größe 4ζ gegenüber R verschwindet, und daß trotzdem das Glied $\zeta\,\partial\varphi/\partial N$ im Zähler ausschlaggebend auftritt. Andererseits ist aber zu bemerken, daß bisher ein Gleiten von tropfbaren Flüssigkeiten längs fester Wände noch nie einwandfrei konstatiert worden ist[2]), daß selbst für die kleinsten von Perrin untersuchten Kügelchen sich das Stokessche Widerstandsgesetz als gültig erwiesen hat, und daß sogar die Anwendung auf elektrolytische Ionen Resultate ergibt, die der Größenordnung nach richtig sind. Es sind also die auf Kontinuität beruhenden hydrodynamischen Gleichungen für Flüssigkeiten angenähert anwendbar, selbst falls es sich um Bewegungen innerhalb von Gebieten handelt, die wenig größer sind als Molekulardimensionen.

Da übrigens die Formeln der Helmholtzschen Theorie einfacher sind als die der Lambschen Theorie, welche den vollständig unbestimmten Koeffizienten $\frac{l}{d}$ enthalten, erscheint es naturgemäß, sich an die ersteren zu halten, solange nicht ihre Unhaltbarkeit nachgewiesen ist. Auch kann die Tatsache, daß bei verschiedenen Temperaturen sich fast konstante Potentialdifferenzen $(\varphi_i - \varphi_a)$ ergeben, als ein für jene Formeln sprechender Wahrscheinlichkeitsgrund angesehen werden, da dieselben somit tatsächlich die Abhängigkeit von der Zähigkeit richtig darzustellen scheinen. (Vergl. § 29.)

IV. Weitere Prüfungen der theoretischen Formeln.

§ 26. Versuche von Dorn. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist eine Prüfung der Theorie im Bereiche der hier behandelten Erscheinungen nur insofern ausführbar, daß man für bestimmte Flüssigkeiten und Wandsubstanzen die Werte $K(\varphi_i - \varphi_a)$ (resp. $\frac{Kl(\varphi_i - \varphi_a)}{d}$ nach Lamb) aus Messungen berechnet, welche unter verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt sind, und dieselben untereinander vergleicht. Insbesondere handelt es sich um den Vergleich der mittels der Methoden der Elektrosmose und der Strömungsströme erhaltenen Resultate.

---

[1]) Siehe dagegen die neuesten Versuche von Stock § 37 (Nachtrag).

[2]) Die entgegengesetzten Resultate von Helmholtz u. Piotrowski werden heute nicht anerkannt. — Vgl. Brillouin, Leçons sur la viscosité. Paris 1907. — Arnold, Phil. Mag. **22.** 755. 1911. Für Gase ist allerdings die Gleitung sicher nachgewiesen und quantitativ gemessen.

Da nun die früher erwähnten Versuche von CLARK und HAGA über Strömungsströme die Berechnung jener Größen nicht ermöglichten und auch infolge Abweichung vom POISEUILLEschen Gesetz Mißtrauen erregten, stellte DORN[1]) weitere elektrometrische Messungen der mittels Durchpressens von Wasser durch Glaskapillaren erzeugten elektromotorischen Kraft an, wobei auch die Leitfähigkeit und die übertretende Flüssigkeitsmenge bestimmt wurden. Nachstehend geben wir die aus den Versuchsergebnissen nach Formel (22) berechneten $\varphi_i - \varphi_a$ wieder, wobei auch Länge, Weite der Röhren, der angewendete Druck und der gemessene spez. Widerstand σ angeführt seien:

L (mm)	$2r$ (mm)	P	$\sigma.10^8$	$(\varphi_i - \varphi_a).10^2$.Volt
501	0,46	887	4,653	5,33
300	0,26	849	—	5,29
300	0,26	995	4,685	5,57
501	0,46	990	—	5,56
501	0,46	999	4,791	5,43
501	0,46	1010	8,123	5,32
138	0,21	1004	—	5,19

Eine andere Versuchsreihe bezog sich auf galvanometrische Messung des Strömungsstromes und der durchfließenden Wassermenge, woraus sich die Größe $\varphi_i - \varphi_a$ nach Formel (21) berechnen läßt. Diese Messungen ergaben nur bei den engen Kapillaren, für welche das POISEUILLEsche Gesetz gültig war, annähernd übereinstimmende Werte:

$$\varphi_i - \varphi_a = 7{,}00,\ 6{,}78,\ 6{,}20,\ 5{,}87,\ 10^{-2}\ \text{Volt}.$$

Die erstere Versuchsreihe erweist deutlich die Einflußlosigkeit der Röhrenweite und -länge (für enge Kapillaren), und im ganzen stimmt der Wert für $(\varphi_i - \varphi_a)$ tatsächlich mit dem von QUINCKE aus Steighöhenmessungen erhaltenen 0·052 Volt genügend überein.

§ 27. Versuche von Saxén. Noch zutreffender erscheint es, an demselben Diaphragma beide Erscheinungen, die Elektrosmose wie auch den Strömungsstrom zu messen, wie dies SAXÉN[2]) getan hat. Es folgt dafür aus den Gleichungen (23) (25) die Beziehung:

$$\frac{M}{J} = \frac{E}{P}$$

Es wurde also bei einer und derselben Tonplatte einerseits das durch den Strom J transportierte Flüssigkeitsvolumen M, andererseits die durch den hydrostatischen Druck P bedingte Potentialdifferenz E gemessen. Um dabei den Einfluß der Polarisation auszuschließen, wurden Elektroden aus demselben Metall verwendet, dessen Salzlösung benützt wurde. So ergaben sich folgende Werte:

Salz	Prozentgehalt	M/J	E/P
$ZnSO_4$	0,75	0,3817	0,3790
	1,00	0,3461	0,3438
$CuSO_4$	1,00	0,3850	0,3852
	2,00	0,2329	0,2371
$CdSO_4$	0,50	0,5823	0,5880
	1,00	0,1157	0,1153

Die Übereinstimmung der Zahlen der 3. und 4. Kolonne ist also ganz vorzüglich. Bei Verwendung destillierten Wassers gelang es nicht, eine analoge Überein-

---

[1]) E. DORN, Wied. Ann. **9.** 513. 1880; **10.** 46. 1880; siehe auch: ebd. **5.** 20. 1878; **8.** 119. 1879; **12.** 149. 1881.

[2]) U. SAXÉN, Wied. Ann. **47.** 46. 1892.

stimmung zu erzielen, wohl deshalb, weil die Leitfähigkeit zu sehr von kleinen Verunreinigungen des Tones beeinflußt war, vielleicht auch wegen ungenügender Elimination der Polarisation.

§ 28. Cruses Versuche über Elektrosmose durch Tondiaphragmen, Abhängigkeit von Temperatur und Stromstärke. Diese Schwierigkeit, bei Anwendung von Tondiaphragmen und destilliertem Wasser konstante Werte zu erzielen, haben alle Beobachter bemerkt (Wiedemann, Quincke, Freund), insbesondere auch Cruse,[1] welcher speziell den Einfluß von Temperatur und Stromstärke auf die elektrosmotische Überführung destillierten Wassers durch Ton-Diaphragmen (Pukallmasse) studierte. Cruse fand, daß erst nach stundenlangem Stromdurchgang sich konstante Werte der Elektrosmose einstellten und daß diese Endwerte von der Temperatur des Wassers und der Stromstärke sehr stark abhingen. Diese Tatsache erweckte in ihm starke Zweifel an der Gültigkeit der Formel (23) und überhaupt an der Berechtigung der Helmholtzschen Theorie. Seinen Messungen zufolge würde die sogen. Wiedemannsche Konstante, d. i. die pro Stromeinheit übergeführte Wassermenge M/J:

1. mit zunehmender Temperatur θ bis zu einem Maximum (bei 35—40°) anwachsen und dann wieder abnehmen, wie dies die folgenden, einer Versuchsreihe entnommenen Werte der pro Sekunde mittels eines Stromes von 1 Ampere überführten Wassermengen (in cm³) illustrieren:

θ	9,45	24,16	30,97	36,0	40,21	49,86	65,81
M/J	6,24	9,26	9,95	10,27	9,54	6,17	4,45

2. dieselbe wäre nur für kleine Stromstärken wirklich konstant, würde aber für größere Stromdichten zu einem Maximum zunehmen, um dann bei weiterer Steigerung wieder rapid abzunehmen. Letztere Erscheinung wäre in offenbarem Widerspruch mit der Theorie und Cruse meint, daß sie auf äußerer Reibung resp. Gleitung beruhe.

Dagegen hat jedoch Smoluchowski[2] darauf hingewiesen:

1. daß ein ganz analoger Temperaturgang sich auch aus der Formel (23) ergibt, unter Annahme eines konstanten $(\varphi_i - \varphi_a)$, wenn man die Veränderlichkeit der Zähigkeit η und des spezifischen Widerstandes σ (geschätzt nach den von Cruse gemessenen Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden) berücksichtigt;

2. daß die scheinbare Abhängigkeit jener Werte von der Stromstärke sich auf die Erwärmung des Wassers in Diaphragma zurückführen läßt, welche für größere Stromstärken (bis über 1,6 Ampere) sehr beträchtlich war.

Es läßt sich also aus jenen Ergebnissen durchaus kein Einwand gegen die Helmholtzsche Theorie ableiten. Übrigens dürfen dieselben nicht auf andere Flüssigkeiten verallgemeinert werden, indem z. B. für stark dissoziierte Elektrolyte zu erwarten steht, daß der Koeffizient $\frac{\sigma}{\eta}$ von der Temperatur ziemlich unabhängig ist.

§ 29. Weitere Versuche über Temperatureinfluß und den Zusammenhang mit Änderung der Zähigkeit. In bezug auf den Einfluß der Temperatur sei auch eine Beobachtung von Perrin angeführt,[3] derzufolge die mittels einer gegebenen elektromotorischen Kraft durch ein Schwefeldiaphragma übergeführten Wassermengen von 0° bis 32° sich genau umgekehrt verhielten wie die Zähigkeit des Wassers, welche in diesem Intervall auf die Hälfte herabsinkt. Auch hier würde sich also $K(\varphi_i - \varphi_a)$ als von der Temperatur ziemlich unabhängig ergeben. Die

[1] A. Cruse, Phys. Ztschr. **6**. 201. 1905; Dissert. Göttingen 1905.
[2] M. v. Smoluchowski, Phys. Ztschr. **6**. 529. 1905.
[3] J. Perrin, Journ. chim. phys. **2**. 618. 1904.

gleiche Bemerkung machen CAMERON und ÖTTINGER,[1]) in der später noch zu besprechenden Arbeit betreffs der Potentialdifferenz ($\varphi_i - \varphi_a$) für Glas — $^1/_{3000}$ norm. Lösung KCl, innerhalb Temperaturen 21° bis 32°.

Die genauesten hierher gehörigen Messungen sind aber wohl jene von BURTON,[2]) welcher die kataphoretische Geschwindigkeit von Silberteilchen in Wasser bestimmte. Er fand bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte jener Geschwindigkeit:

θ	$V.10^5$	$\eta.10^4$	$\eta\, V.10^7$
3,0°	15,1	162	24,5
9,9	18,6	133	24,7
11,0	19,6	128	25,1
21,0	25,3	99,2	25,0
31,0	30,1	79,7	24,0
40,5	37,2	65,8	24,5

Aus der bemerkenswerten Konstanz der Werte des Produktes ηV folgt nach Formel (26) tatsächlich eine recht angenäherte Unveränderlichkeit der Potentialdifferenz der Doppelschichte.

(Nachtrag.) In diesem Zusammenhang seien auch Versuche von ÖTTINGER[3]) erwähnt, welche sich auf die Erzeugung von Strömungsströmen mittels Durchströmens von Zuckerlösungen durch Glaskapillaren beziehen. Als Beispiel diene die nachstehende Tabelle, welche folgende Angaben enthält: die ungefähre Konzentration der angewendeten Zuckerlösung, die gemessene Zähigkeit η derselben, die beobachtete Potentialdifferenz E und den Quotienten derselben durch den angewendeten Druck P, multipliziert mit der Zähigkeit η:

Konz.	η	E	$E\eta/P$
40 Proz.	8,17	0,903	$2{,}21 \cdot 10^{-2}$
20	2,47	2,632	$2{,}01 \cdot 10^{-2}$
10	1,64	4,384	$2{,}19 \cdot 10^{-2}$

Die Konstanz der Werte der letzten Reihe weist darauf hin, daß die Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ in diesem Falle von der Konzentration nicht merklich abhängt. Dies gilt jedoch nur für den Fall, daß die Lösungen sorgfältig von Kohlensäure befreit waren; sonst verursachten die durch letztere bewirkten Änderungen der Leitfähigkeit erhebliche Störungen. Auch dann blieb aber der Wert $E\eta/P\,\sigma$ trotz der großen Unterschiede der Werte von η und σ merklich konstant, was mit der Formel (22) in bestem Einklang steht.

§ 30. Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit dem hydrostatischen Druck, Versuche von Cameron u. Öttinger, Riéty. Als Bestätigung der theoretischen Formeln können überdies noch Messungen angeführt werden, welche anläßlich anderer, später noch ausführlich zu besprechender Untersuchungen ausgeführt wurden, aber nebenbei die Gültigkeit einiger der von QUINCKE und DORN erhaltenen Ergebnisse in erweitertem Umfang erwiesen haben.

So haben CAMERON und ÖTTINGER die durch Strömen von Wasser durch eine Glaskapillare (0,65 mm Weite) hervorgebrachte elektromotorische Kraft gemessen, wobei sie sowohl den angewandten Druck als auch (durch passende Verbindung der

[1]) A. CAMERON u. E. ÖTTINGER. Phil. Mag. **18.** 586. 1909.
[2]) E. F. BURTON, Phil. Mag. **17.** 587. 1909.
[3]) E. ÖTTINGER, Phys. Ztschr. **13.** 270. 1912.

vier in die Röhre eingeschmolzenen Elektroden α, β, γ, δ) die wirksame Länge der Kapillaren variierten. Die nachstehende Tabelle, in welcher A den Gesamtdruckunterschied an den Enden der Kapillare (in mm Quecksilber), P den davon auf das Stück zwischen den Elektroden entfallenden Teil, E die beobachtete elektromotorische Kraft (in Volts) bezeichnet, beweist tatsächlich Konstanz des Verhältnisses E/P, soweit dies bei den mannigfachen Fehlerquellen (Unregelmäßigkeiten der Einschmelzstellen, Veränderung der Leitfähigkeit des Wassers) zu erwarten war:

A		P	E	$E/P.10^3$
249,5	$\alpha\beta$	57,4	0,398	6,94
249,8	$\beta\gamma$	89,8	0,571	6,36
249,1	$\alpha\gamma$	146,7	0,971	6,62
249,6	$\beta\delta$	152,6	0,959	6,27
248,3	$\alpha\delta$	208,7	1,351	6,47
380,9	$\alpha\beta$	87,6	0,593	6,76
381,6	$\gamma\delta$	96,1	0,490	5,10
380,7	$\beta\gamma$	136,8	0,815	5,96
381,3	$\alpha\gamma$	224,5	1,400	6,23
382,0	$\beta\delta$	233,4	1.307	5,60
382,2	$\alpha\delta$	321,3	1,914	5,96
575,0	$\alpha\beta$	132,2	0,833	6,30
567,7	$\beta\gamma$	204,0	1,197	5,87
594,4	$\alpha\gamma$	350,0	2,100	6,00

Die Weite der Röhre war übrigens schon nahe der Grenze gelegen, wo das Poiseuillesche Gesetz seine Gültigkeit verliert.

Innerhalb noch weiterer Grenzen wird die Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit dem Druck in einer Versuchsreihe von Riéty[1]) über Strömungsströme nachgewiesen, welche dieser Beobachter mittels Durchpressens einer $10\,^0/_0$igen Lösung von $CuSO_4$ (mittels eines Cailletet-Apparates) durch sehr dünne Glaskapillaren erzeugte:

P (Atmosph.)	5	10	15	25	35	52,5	70	85	90
E Volt. 10^3	1,86	3,7	5,5	9,3	13,0	18,6	24,2	27,9	29,8
$E \cdot 10^4$	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,5	3,5	3,3	3,3

V. Weitere Bemerkungen über die Doppelschichttheorie.

§ 31. Billiters Kritik der Theorie Helmholtz'. Als Abschluß dieses, die formalen Gesetze der elektrosmotischen Erscheinungen behandelnden Teiles mögen noch einige theoretische Bemerkungen betreffs einzelner Punkte der Theorie eingefügt werden.

So hat Billiter[2]) gewisse Bedenken gegen die Helmholtzsche Auffassung der Doppelschichten vorgebracht. Nach Helmholtz würde eine elektrische Doppelschicht im ganzen die Ladung Null besitzen, indem die Dichten der beiderseitigen entgegengesetzten Elektrizitäten gleich groß sind, und infolgedessen würde sie keinerlei elektrostatische Fernwirkung ausüben. Billiters Einwände gegen Helmholtz' Erklärung der elektrischen Kataphorese dürften wohl auf Mißverständnissen beruhen. Billiter meint, daß sich die Kataphorese kleiner Teilchen und verwandte Erscheinungen nur dann befriedigend erklären lassen, wenn man annimmt, daß die entgegengesetzten Ladungen der Doppelschicht einander nicht gleich sind. Der übrigbleibende Überschuß der einen Ladung würde dann den

[1]) L. Riéty, C. R. **152.** 1375. 1911.
[2]) J. Billiter, Ann. d. Phys. **11.** 902, 937. 1903.



Bewegungsantrieb im elektrischen Felde vermitteln, wie wenn es sich um große Ionen handeln würde. Wie aus § 18 hervorgeht, ist eine solche Annahme zur Erklärung der Kataphorese durchaus nicht erforderlich, aber es lohnt sich wohl näher zu untersuchen, ob sie zulässig ist.

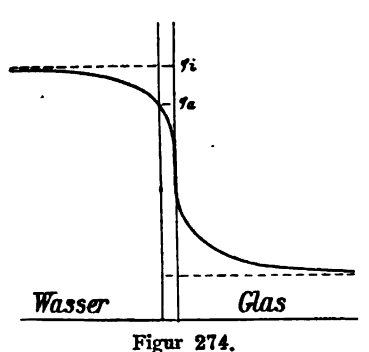
Soweit es sich um Elektrosmose oder Strömungsströme handelt, in welchen ja das äußere Gefäß ruhend vorausgesetzt wird, scheint es für die Gültigkeit der Formeln (14), (17), (22) ganz einerlei zu sein, ob die entgegengesetzten Ladungen der Doppelschicht einander gleich sind oder nicht; es würde das nur die Potentialverteilung im äußeren Raum beeinflussen. Dagegen müßte der Unterschied bei der Kataphorese suspendierter Teilchen zum Vorschein kommen, da dann außer der durch (26) gegebenen Geschwindigkeit, welche von der gegenseitigen Verschiebung der beiden Belegungen herrührt, noch eine Translation der Teilchen als Ganzes, samt den anliegenden Flüssigkeitsschichten infolge der überschüssigen Ladung stattfinden müßte.

Setzen wir z. B. bei denselben Kugelgestalt voraus, so würde der Ladungsüberschuß offenbar der Kugeloberfläche proportional sein, während der Reibungswiderstand nach Stokes' Gesetz $6 R \pi \eta V$ betragen würde. Somit würde der Ladungsüberschuß eine dem Kugelradius proportionale Geschwindigkeit hervorrufen, und die Gesamtgeschwindigkeit wäre bestimmt durch eine Formel von der Gestalt:

$$V = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4 \pi \eta} + a R \quad . \tag{40}$$

Soweit aber bisher bekannt (vgl. § 19), scheint die kataphoretische Geschwindigkeit von der Teilchengröße unabhängig zu sein, was sehr gegen die Hypothese Billiters spricht. Auch wäre es wohl schwer begreiflich, warum Körper von großer Flächenausdehnung, wie z. B. Pulver, an denen die überschüssige Ladung sehr groß wäre, sich nicht nach außen wie elektrostatisch geladene Körper verhalten.

Andererseits bemerken wir aber, daß man von vornherein gar nicht nötig hat anzunehmen, daß $\varphi_i - \varphi_a$ den gesamten Potentialunterschied zwischen den beiderseitigen äußersten Grenzen der Doppelschicht bedeute. Es möge z. B. der Potentialverlauf in den Grenzschichten Glas—Wasser durch die nebenstehende Figur dargestellt sein.



Figur 274.

Die in den Formeln auftretende Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ entspricht dann, wie aus deren Ableitung ersichtlich ist, nur dem verschiebbaren Teil der Doppelschicht (d. i. zwischen dem Inneren der Flüssigkeit und der an der Wand fest haftenden Schicht), welche wir als „aktive" Potentialdifferenz bezeichnen können; der Wert derselben kann offenbar viel kleiner sein als die gesamte Differenz zwischen dem Inneren der Flüssigkeit und dem Inneren des festen Körpers. Hierauf werden wir in § 70 noch zurückkommen.

§ 32. Grenzflächen flüssiger Medien. Ausdrücklich sei hervorgehoben, daß die theoretischen Berechnungen sich auf den Fall Flüssigkeit—feste Wand beziehen, daß die Formeln daher nicht, wie das meistens geschieht, ohne weiteres auf Grenzflächen zweier Flüssigkeiten oder von Flüssigkeit und Gas übertragen werden dürfen. Denn in einem solchen Falle übt das elektrische Feld auf die beiderseitigen Grenzschichten Kräfte aus, und es müssen in beiden Flüssigkeiten Strömungen entstehen;[1]) die Grenzfläche selbst wird im allgemeinen eine tangentiale Bewegung

[1]) Siehe z. B. W. Rybczynski, Krak. Anz. Jänner 1911. 40. — J. Hadamard, C. R. **153**. 1735. 1911; **154**. 109. 1912.

annehmen und der Bewegungszustand der Flüssigkeit wird verschieden sein von jenem, welcher den obigen Formeln zugrunde liegt. Dieselben dürften zwar in den meisten Fällen formell anwendbar bleiben, aber das auf diese Weise ermittelte $(\varphi_i - \varphi_a)$ wird nicht mehr dieselbe Bedeutung haben wie in den vorher behandelten Fällen. In diese Kategorie gehören z. B. die Beobachtungen von Quincke über elektrische Kataphorese von Gasbläschen und Flüssigkeitströpfchen, von Lewis[1]) und R. Ellis[2]) über Kataphorese von Öl- und Anilintröpfchen u. dergl.

Auch muß das Durchsprudeln von Gasbläschen durch Wasser, die Fallbewegung von Quecksilbertröpfchen durch die Flüssigkeit bei kapillarelektrischen Versuchen gewisse elektromotorische Kräfte erregen, analog jenen, die Dorn, Billiter, Mäkelt beobachtet haben. Allerdings dürften diese Effekte an Größenordnung hinter den dabei unter Umständen zum Vorschein kommenden eigentlich kapillarelektrischen Erscheinungen, welche an Ausdehnung oder Schrumpfung der Grenzflächen gebunden sind, erheblich zurückstehen.

Hierher gehören ferner die Beobachtungen an freien, in Luft austretenden Ausflußstrahlen, wie solche von Dorn,[3]) Elster,[4]), Gourée de Villemontée[5]) angestellt wurden. Daß sich hierbei zwischen den verschiedenen Punkten eines solchen Strahles keine Strömungsströme konstatieren ließen, beruht wohl darauf, daß die mit der Flüssigkeitsoberfläche in Kontakt stehende Luft von der letzteren vollständig mitgerissen wird, und die Bewegung der Doppelschicht als Ganzes einen Konvektionsstrom vom Werte Null gleichkommt.

In bezug auf gasförmige Medien siehe übrigens § 72.

§ 33. Einfluß eines elektrischen Leitvermögens der Wand. Eine für die Gültigkeit der Formeln (23—26) ganz wesentliche Voraussetzung ist ferner, daß die Wände als Isolatoren angesehen werden können, denn die Berechnung stützt sich wesentlich darauf, daß die elektrischen Stromlinien in der Nähe der Wände tangential verlaufen. Es ist also nicht statthaft, jene Formeln ohne weiteres auf Diaphragmen und suspendierte Teilchen aus leitender Substanz zu übertragen, wie das so oft geschieht (siehe z. B. § 56); und zwar läßt sich leicht voraussehen, daß eine Eigenleitfähigkeit der Wände die beobachteten Effekte im allgemeinen verringern wird.

Die Formeln für Kapillarröhren (14b), (17) bleiben dagegen auch für leitende Wände gültig, da hier die Stromlinien in jedem Falle den Wänden entlang verlaufen. Beobachtet man jedoch die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes, so muß diese durch eine Leitfähigkeit der Wand wohl beeinflußt werden. Nehmen wir z. B. an, daß der Widerstand der leeren Röhre sich zum Widerstand der eingeschlossenen Flüssigkeitssäule verhalte wie $1 : \omega$, so wird eine Potentialdifferenz E den Gesamtstrom $J = \frac{EQ}{L\sigma}(1 + \omega)$ hervorrufen. Für den Fall des Gleichgewichtes muß sich derselbe mit dem konvektiven Strömungsstrom kompensieren, also folgt die zum Vorschein kommende Potentialdifferenz:

$$E = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{P\sigma}{\eta(1 + \omega)} . \tag{41}$$

Dies wird qualitativ durch eine interessante Beobachtung von Zakrzewski[6]) bestätigt. Die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes in einer von Wasser durchflossenen, innen versilberten Glasröhre ist desto geringer, je dicker die

---

[1]) W. C. Lewis, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. **4.** 209. 1909.
[2]) R. Ellis, Ztschr. f. phys. Chem. **78.** 321. 1911.
[3]) E. Dorn, Wied. Ann. **5.** 29. 1878.
[4]) J. Elster, Wied. Ann. **6.** 553. 1879.
[5]) G. Gouré de Villemontée, Journ. de phys. **6.** 59. 1897; Éclair. électr. **8.** 491. 1896.
[6]) C. Zakrzewski, Krak. Anz. 1900. p. 224; Phys. Ztschr. **2.** 146. 1900.

Silberschicht; manchmal steigt sie plötzlich auf das Hundertfache und kann dann durch eine in der Nähe vor sich gehende Funkenentladung auf den ursprünglichen Wert zurückgebracht werden. Bekanntlich verhalten sich solche dünne Silberschichten wie Kohärer, hier kommt also wahrscheinlich die Erhöhung des ω in der Erniedrigung des E zum Vorschein.

§ 34. Einfluß der Turbulenz der Flüssigkeitsbewegung. Ausdrücklich sei auch auf die Bedingung hingewiesen, daß die Bewegung eine „langsame" sei. Das heißt, daß sogen. „turbulente" Bewegungen, in denen außer der Zähigkeit auch noch die Trägheit der Flüssigkeit zum Ausdruck kommt, wie z. B. Strömung durch weite Röhren, Bildung von Ausfluß-Strahlen und dergl., von der Anwendbarkeit der theoretischen Formeln prinzipiell ausgeschlossen sind. Bekanntlich ist es der Hydrodynamik noch nicht gelungen, derartige Fälle einer einfachen theoretischen Behandlung zuzuführen; daher ist vorderhand die Ausdehnung der Theorie auf solche Erscheinungen nicht zu erwarten.

Offenbar bezieht sich diese Beschränkung insbesondere auf die Strömungsströme, während bei der Elektrosmose und Kataphorese die Bedingungen der „Langsamkeit" in der Praxis wohl immer erfüllt ist. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß infolge dieses Umstandes die Versuche von Edlund, teilweise auch solche von Clark, Dorn[1]) u. a. über den Anwendungsbereich der Formeln des § 15 hinausgehen. Namentlich bei Benutzung der Formel (21) treten in weiteren Röhren große Abweichungen auf; Dorn fand für solche das mit derselben in vollständigem Widerspruch stehende empirische Gesetz gültig, daß bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit u_m des fließenden Wassers die Stromstärke J dem Röhrendurchmesser ungefähr proportional ist.

Dagegen hat Edlund andere Resultate erhalten; aus seinen Angaben würde folgen, daß die Stromintensität für weite Röhren dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit proportional sei, ohne Rücksicht auf den Röhrendurchmesser. Eine Klarlegung mittels weiterer systematischer Versuche wäre erwünscht.

§ 35. Einfluß der Strömung in der Umgebung der Elektroden. Auf die Asymmetrie turbulenter Flüssigkeitsströmungen dürften wohl gewisse, von Zakrzewski (l. c.) bemerkte eigentümliche Asymmetrie-Erscheinungen zurückzuführen sein, indem z. B. die beim Durchströmen einer zwischen zwei weiteren Gefäßen eingeschalteten Kapillare auftretende elektromotorische Kraft wesentlich von der Lage derjenigen Elektrode abhing, die sich in der Nähe des Ausflußstrahles befand. Es können in solchen Fällen aber auch gewisse, von Helmholtz näher untersuchte Erscheinungen mitspielen, nämlich Ströme zwischen polarisierten Platinelektroden, hervorgebracht durch Bewegung einer derselben gegen die umgebende Flüssigkeit („Bewegungsströme" und „Erschütterungsströme").[2])

Neuere Beobachtungen ähnlicher Art hat Billiter[3]) angestellt (mit Verwendung von Quecksilber-Elektroden in verschiedenen Lösungen), sowie Pionchon,[4]) welcher behauptet, daß ganz allgemein die Bewegung einer in einen elektrolytischen Stromkreis eingetauchten Elektrode eine elektromotorische Wirkung hervorruft — ohne jedoch die Art derselben allgemein zu präzisieren.

Solche Erscheinungen fallen außerhalb des Rahmens der Helmholtzschen Theorie der elektrosmotischen Erscheinungen, da es sich bei diesen nur um Ströme handelt, die tangential zur Oberfläche verlaufen. Eingehendere systematische Untersuchungen derselben sind noch ausständig und es ist fraglich, inwiefern hierbei das Zerreißen der Helmholtzschen Doppelschichte oder in gewissen Fällen auch andere Vorgänge, wie Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden, beteiligt sind.

---

1) Siehe Literaturzusammenstellung in § 8 u. 26.
2) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **11**. 737. 1880; Wissensch. Abh. I p. 899.
3) J. Billiter, Ztschr. f. phys. Chem. **48**. 542. 1904.
4) Pionchon, C. R. **153**. 47. 1911. Siehe auch St. Prokopin, Beibl. **37**, 229. 1913.

§ 36. Strömungsströme beim Auftreffen von Flüssigkeitsstrahlen auf feste Wände. Gewissermaßen als diametrales Gegenstück zu den langsamen Bewegungen in Kapillarröhren seien einige Beobachtungen von Elster[1]) angeführt, in welchen die Potentialdifferenz zwischen den verschiedenen Punkten eines auf eine feste Platte schief auftreffenden Wasserstrahles gemessen wurde. Es zeigte sich, daß in der Umgebung des Auftreffpunktes ein erhebliches Potentialgefälle besteht, während dasselbe im freien Strahl sowie auch in den entfernteren Teilen der überströmten Platte verschwindend klein ist. Die Potentialdifferenz zwischen dem einströmenden Strahl und der abfließenden Flüssigkeit ist mithin von der Größe der Platte unabhängig (falls diese eine gewisse Grenze übersteigt). Sie ist unter sonst gleichen Verhältnissen proportional dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers und wächst mit dem Winkel zwischen Strahl und Normale zur Platte.

Auch hängt sie in bedeutendem Maße vom Material der Platte ab, und zwar wächst die Wirksamkeit verschiedener Materialien in folgender Reihenfolge: Marmor (= 0), Schiefer, Seide, Asbest, Glimmer, Kautschuk, Kalkspat, Wachs, Glas, Porzellan, Schwefel, Schellack. Bei einer Schellackplatte betrug die elektromotorische Kraft 112 Volt für eine Ausflußgeschwindigkeit des Wasserstrahles von 22,5 m/sec.

In diesen Versuchen liefert also nicht ein hydrostatischer Überdruck, sondern die kinetische Energie des Flüssigkeitsstrahles die Kraft zur Verschiebung der elektrischen Doppelschicht Wasser-Platte, und es ist begreiflich, daß sich dieser Effekt in der Nähe der Auftreffstelle lokalisiert. Theoretisch ist diese Erscheinung noch nicht näher untersucht worden.

§ 37. Theoretisch zu erwartende Oberflächenleitung. Smoluchowski[2]) hat darauf hingewiesen, daß in gewissen Fällen die Rückwirkung der Elektrosmose auf die ursprüngliche Potentialverteilung in Betracht zu ziehen ist; wenn nämlich die Grundlagen der Helmholtz-Lambschen Theorie der elektrosmotischen Erscheinungen richtig sind, so muß infolge der Bewegung der Doppelschichte ein Konvektionsstrom längs der Wände zustandekommen, welcher sich über dem ursprünglichen Leitungsstrom superponiert. Im Falle einer Kapillarröhre läßt sich die Größe desselben leicht berechnen. Benutzt man der Einfachheit wegen die Lambsche Bezeichnungsweise, so ist die Flächendichte der Elektrizität auf den Kondensatorplatten, welche bei Lamb die Doppelschicht vertreten: $\varepsilon = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d}$, und die Geschwindigkeit, welche dieselben unter Einfluß des Potentialgefälles $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ annehmen, wird:

$$v = \frac{l}{\eta} \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x} .$$

Somit wird der konvektive Oberflächenstrom per Längeneinheit des Umfanges der Röhre:

$$J_s = \varepsilon v = \frac{l}{\eta} \left[\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d} \right]^2 \frac{\partial \Phi}{\partial x} .$$

Das Verhältnis des konvektiven, als „Oberflächenleitung" auftretenden Stromes zum Ohmschen Querschnitts-Strom wird also betragen:

$$\frac{J_s}{J_q} = \frac{l}{\eta} \left[\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d} \right]^2 \frac{S\sigma}{Q} , \tag{42}$$

[1]) J. Elster, Wied. Ann. 6. 553. 1879.
[2]) M. v. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903. p. 182; Phys. Ztschr. 6. 529. 1905.

wo S den Umfang, Q den Querschnitt der Röhre bedeutet. Mit Benutzung der HELMHOLTZschen Berechnungsmethode würde man ganz analog erhalten:

$$\frac{J_s}{J_q} = \frac{1}{\eta}\left[\frac{K}{4\pi}\right]^2 \frac{S\sigma}{Q}\int_0^\infty \left(\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right)^2 dN$$

was im Falle eines in der Doppelschichte von der Dicke d linearen Potentialverlaufes sich auf

$$\frac{J_s}{J_q} = \frac{S\sigma}{Q\eta d}\left[\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\right]^2 \tag{43}$$

reduziert.

Bei „isolierenden" Flüssigkeiten und im Falle einer großen Oberflächenausdehnung der festen Wände (enge Kapillaren, Pulver usw.) könnte dieser Oberflächenstrom den OHMschen Strom bei weitem überdecken.

Gewisse Erscheinungen der Oberflächenleitung sind ja wohl bekannt, wie z. B. die Leitung längs Glas, Ebonit-Flächen; dabei spielen aber Verunreinigungen sowie die „Wasserhaut" die Hauptrolle. Versuche, welche die obige theoretisch vorauszusehende Erscheinung einwandfrei erweisen würden, sind noch nicht bekannt; solche wären aus dem Grunde interessant, da sie nach obigen Formeln eine Schätzung der Dicke der Doppelschichte ermöglichen würde.

(Nachtrag.) In jüngster Zeit sind derartige Versuche von STOCK[1]) im Lemberger Physikalischen Institut angestellt worden, und zwar mit Benutzung von Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Methylalkohol, in welche sorgfältig getrockneter Quarzsand (dreierlei Sorten, von verschiedener Korngröße) hineingeschüttet wurde. Nitrobenzol ergab die besten Resultate; Toluol ist wegen zu geringer Leitfähigkeit und zu großen Abweichungen vom OHMschen Gesetze nicht geeignet, die letztgenannten Flüssigkeiten dagegen zeigten wegen zu großer Leitfähigkeit weniger deutliche Effekte.

Bei gutleitenden wässerigen Salzlösungen ist die Oberflächenleitung natürlich ganz zu vernachlässigen. Bezeichnet man also das in letzteren beobachtete Verhältnis der Leitfähigkeit mit Quarzpulver zur Leitfähigkeit ohne Quarzpulver mit $\beta = \frac{J_q}{J_0}$, so gibt der Vergleich dieses Wertes mit dem entsprechenden in Nitrobenzol beobachteten Verhältnis $\gamma = \frac{J_s + J_q}{J_0}$ ein Mittel, um den Oberflächenstrom J_s vom Querschnittstrom J_q abzusondern.

Man erhält nämlich $\frac{J_s}{J_q} = \frac{\gamma - \beta}{\beta}$; andererseits läßt sich die Größenordnung des Verhältnisses S/Q der zwischen den Sandkörnern befindlichen Kanäle unter Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Körner aus dem von der Kornsubstanz eingenommenen (durch Wägung ermittelbaren) Volumprozent φ berechnen nach der Formel:

$$\frac{S}{Q} = \frac{1}{r\sqrt{\beta(1-\varphi)}}\sqrt[3]{\frac{3\sigma\varphi^2}{\pi^2}}\,.$$

Somit hat man alle nötigen Daten, um die Größenordnung der Dicke der Doppelschicht d zu bestimmen, wenn man den Wert $K(\varphi_i - \varphi_a)$ beispielsweise aus den elektrosmotischen Versuchen von COEHN und RAYDT (§ 46) entnimmt. In der nachstehenden Tabelle sind die Werte des Kornradius in Zentimeter, des Quotienten β, ferner die für Nitrobenzol beobachteten Werte des Quotienten γ, des spezifischen Widerstandes σ, sowie der von STOCK nach Formel (43) berechneten Dicke der Doppelschicht d zusammengestellt:

---

[1]) J. STOCK, Krak. Anz. A. 1912. p. 635.

r	β	γ	$\sigma \cdot 10^{-7}$	$d \cdot 10^{7}$
0,013	0,28	0,47	3,16	1,7
0,00065	0,33	1,59	2,98	4,7
		4,95	10,0	4,3
0,0001	0,40	8,32	4,29	7,2
		18,23	10,1	7,4

Bei Anwendung des feinsten Quarzpulvers war also die Leitfähigkeit unter Umständen bis 20 mal größer als in der reinen Flüssigkeit, dagegen war hier der Kornradius nicht so genau bestimmbar; beim gröbsten Pulver war dagegen der ganze Effekt viel geringer, daher dürfte der aus den Versuchen mit der mittleren Sorte resultierende Wert: $d = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm das meiste Vertrauen verdienen. Es läßt sich mit Hilfe desselben die in den Grenzschichten befindliche elektrische Ladungsdichte $\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d}$ abschätzen, sowie die mittlere Entfernung der dieselbe zusammensetzenden Ionen. Letztere würde diesen Versuchen zufolge ungefähr $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm betragen, wäre also von derselben Größenordnung wie deren Abstand von der Wand und von höherer Größenordnung als die Molekulardurchmesser.

Die Interpretation dieser Resultate wäre verschieden, wenn man die Lambsche Theorie als Grundlage annehmen würde. Es wären in diesem Falle die in der letzten Reihe der Tabelle angegebenen Zahlen nicht als Werte von d, sondern als Werte des Koeffizienten der äußeren Reibung l (in Formel 42) anzusehen. Eine Weiterführung dieser für die ganze Theorie der Elektrosmose hochwichtigen Versuche unter geänderten Versuchsbedingungen ist sehr erwünscht. Diese Ergebnisse sind durch eine zweite Arbeit J. Stocks[1]) bestätigt worden, in welcher der Verfasser die kataphoretischen Ströme untersuchte, die in Nitrobenzol durch zu Boden sinkendes Quarzpulver hervorgebracht werden. Man kann nämlich aus der Abhängigkeit der hierbei entstehenden elektromotorischen Kraft E von der gemessenen Pulvermenge die Größe des Potentialsprunges $(\varphi_i - \varphi_a)$ und die Größe der Oberflächen-Leitfähigkeit, beziehungsweise die Dicke der elektrischen Doppelschicht ermitteln. Aus der von Stock ausgeführten Berechnung, deren Details hier zu weit führen würden, resultieren für Nitrobenzol-Quarz die Werte $(\varphi_i - \varphi_a) = 0{,}053$ Volt und $d = 4 \cdot 5{,}10^{-7}$ cm, welch letzterer zufälligerweise genau mit dem früher hierfür erhaltenen Werte übereinstimmt.

§ 38. Leitfähigkeit von Suspensionen und kolloidalen Lösungen. Auch die elektrische Kataphorese suspendierter Teilchen muß mit einer analogen Wirkung verknüpft sein: es muß die Leitfähigkeit einer hinreichend fein zerteilten Emulsion, bzw. Suspension, größer sein als die des reinen Lösungsmittels, sogar wenn die suspendierte Substanz selbst schlechter leitet.

Auch für diese Folgerung könnte man viele Belege anführen, indem kolloidale Lösungen in der Regel erheblich besser leiten als Wasser, doch sind genau definierte Messungen, die man mit der Formel quantitativ vergleichen könnte, bisher an solchen nicht gemacht worden. Es sind nämlich, wie namentlich Whitney und Blake[2]) gezeigt haben, in den meist untersuchten Metalllösungen immer erhebliche Spuren von Elektrolyten zugegen, deren Entfernung nur sehr schwer gelingt. Dies zeigte sich namentlich in folgendem: wenn aus einer kolloidalen Goldlösung das suspendierte Gold durch elektrische Kataphorese ab-

[1]) J. Stock, Krak. Anz. A. 1913. p. 131. Vgl. § 23, Nachtrag.

[2]) W. R. Whitney u. J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. **26**. 1339. 1904. Siehe auch z. B. J. Duclaux, C. R. **140**. 1468. 1905; Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. **3**. 126. 1908. — A. Lottermoser, Ztschr. f. phys. Chem. **60**. 451. 1907; **62**. 359. 1908. — G. Malfitano, C. R. **139**. 1221. 1904; **143**. 172. 1906.

geschieden und dann wieder in reinem Wasser aufgelöst wurde, so verminderte sich bei jeder solchen Operation die elektrische Leitfähigkeit. Bei fünfmaliger Wiederholung sank sie von $13{,}2 \cdot 10^{-6}$ bis auf $1{,}8 \cdot 10^{-6}$, während das reine Wasser eine Leitfähigkeit von $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ besaß. Es ist also fraglich, inwieweit der geringe übrig bleibende Unterschied wirklich auf der Gegenwart der suspendierten Goldteilchen beruht. Allerdings sind kolloidale Metallösungen wegen der äußerst geringen Sättigungskonzentration zu derartigen Versuchen überhaupt nicht geeignet.

(Nachtrag bei der Korrektur.) Dagegen haben STOCKS Messungen der Leitfähigkeit von Suspensionen von Quarzpulver in Nitrobenzol den theoretisch erwarteten Effekt klar erwiesen. (Vgl. § 32, Nachtrag.)

VI. Mitwirken der Elektrosmose bei anderen Erscheinungen.

§ 39. Technische Anwendungen. In der Praxis kann man die Elektrosmose als Mittel zur Entwässerung feuchter Substanzen, z. B. Torf verwerten. So gibt z. B. Graf v. SCHWERIN[1]) an, daß aus 85—90 % Wasser enthaltendem Torf durch 13—15 Kilowattstunden 1 m³ Wasser zur Kathode hin entfernt wird, was einem Fünftel des Brennwertes des Torfs entspricht, während Trocknung mittels Wärme den ganzen Brennwert des Torfes aufbrauchen würde.

Auch beim Gerben von tierischen Häuten wird die Elektrosmose mit Vorteil verwendet.[2])

§ 40. Lemströms Versuche. Daß ein elektrischer Strom längs befeuchteter Glaswände eine Strömung des Wassers im Sinne des elektrischen Stromes hervorruft, kann man nach LEMSTRÖM[3]) augenfällig zeigen, indem man eine Kapillarröhre senkrecht in Wasser eintaucht und zwischen dem Wasser und einer über der Röhre in Luft angebrachten Spitze eine Elektrizitätsquelle von hoher Spannung (z. B. Influenzmaschine) einschaltet. Ist die Spitze Kathode, so steigt das Wasser am Rande des Meniskus in die Höhe und bildet mit der Zeit Tropfen oberhalb desselben. LEMSTRÖM meint, daß auch der von ihm untersuchte Einfluß der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs auf diesen Erscheinungen beruhe. Vgl. auch § 54.

§ 41. Einfluß auf das osmotische Gleichgewicht bei Membranen. Auch bei Messungen des osmotischen Druckes kann die Elektrosmose unter Umständen eine Rolle spielen. So untersuchte GIRARD[4]) das osmotische Gleichgewicht zwischen zwei durch eine tierische Membran (Schweinsblase) getrennten isotonischen Lösungen, z. B. einer Zuckerlösung und einer Weinsäurelösung, und fand dabei eine merkliche Störung des Gleichgewichts, welche er der Elektrosmose zuschreibt, die durch die Konzentrations-Potentialdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeiten („champ actif") hervorgerufen wird. GIRARD stützt seine Ansicht durch einige Versuche qualitativer Natur; seine Angaben genügen nicht zur theoretischen Berechnung dieser Fehlerquelle nach § 16, doch erscheint es ganz wahrscheinlich, daß letztere unter Umständen (in sehr verdünnten Lösungen) sogar den Einfluß des osmotischen Druckes verdecken könnte.

§ 42. Einfluß auf elektrolytische Überführungszahlen, Hittorfs Schlierenphänomen. HITTORF[5]) bemerkte, daß die Elektrosmose auch bei den Versuchen über elektrolytische Überführung der Ionen eine Fehlerquelle bildet, falls Ton-

[1]) GRAF V. SCHWERIN, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 62. 1897; **9.** 739. 1903.
[2]) F. ROEVER, Wied. Ann. **57.** 397. 1896.
[3]) S. LEMSTRÖM, Ann. d. Phys. **5.** 729. 1901. Siehe auch frühere ähnliche Versuche von A. ROITI, Beibl. **4.** 58 und D. GERNEZ, C. R. **89.** 303. 1879.
[4]) P. GIRARD, C. R. **148.** 1047. 1909; **153.** 401. 1911.
[5]) W. HITTORF, Ztschr. f. phys. Chem. **39.** 613. 1902; **43.** 2. 1903. In Membranen finden erhebliche Änderungen der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen statt: W. BEIN, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 1. 1898; N. CYBULSKI u. D. BORKOWSKI, Krak, Anz. April 1909. p. 660. Das könnte vielleicht mit den oben beschriebenen Erscheinungen zusammenhängen.



scheidewände oder Membranen zur Trennung der kathodischen und anodischen Flüssigkeit verwendet werden. Bei näherem Studium dieser Erscheinungen zeigte sich, daß Ton und pflanzliche Diaphragmen bei allen untersuchten Lösungen (KCl, NH_4Cl, NaCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$, $CuSO_4$) normale Kataphorese in der Richtung gegen die Kathode zu hervorbrachten. Dagegen war dies bei Verwendung von tierischen Membranen und Pergamentpapier nur für die Salze und Hydroxyde der Alkalien der Fall, während Salze mehrwertiger Metalle sowie Säuren Kataphorese im umgekehrten Sinne zeigten.

Hierbei trat in den letzteren noch ein sekundäres Phänomen auf, welches nach diesem Beobachter „Hittorfsches Schlierenphänomen" genannt wird: bei entsprechender Beleuchtung wurden nämlich in der Nähe der Membran von derselben ausgehende Schlieren sichtbar, deren Entstehung Hittorf darauf zurückführt, daß bei der elektrischen Endosmose die Lösung in einen konzentrierteren, mit der Flüssigkeitsströmung durch die Membran übertretenden, und in einen verdünnteren, vor der Membran zurückbleibenden Teil gespalten wird.

Weitere Einzelheiten lieferten die an Goldschlägerhaut angestellten Versuche Curios.[1]) Sie erwiesen die Existenz des Phänomens auch für die Salze der Alkalien und bewiesen, daß diese Erscheinung nicht, wie Hittorf meinte, bei stärkeren Konzentrationen aufhört, sondern daß zur Ausbildung derselben in konzentrierteren Lösungen nur entsprechend längere Stromdauer erforderlich ist. Dies dürfte sich, nebstbei bemerkt, aus der Regel Van der Vens (§ 53) erklären, daß die durch einen gegebenen Strom übergeführte Lösungsmenge der Konzentration angenähert umgekehrt proportional ist, was mit der Gestalt der Formel (23) zusammenhängt.

Im übrigen erscheint jedoch die Natur jenes Phänomens noch immer nicht aufgeklärt; die Sache ließe sich auf eine gewisse Halbdurchlässigkeit der Membran zurückführen, falls die konzentriertere Lösung sich vor derselben anhäufen und die verdünntere durch dieselbe hindurchtreten würde. Nun ist aber in der Regel das Umgekehrte der Fall, gleichsam als ob die Membran ein spezielles Adsorptionsvermögen für die gelösten Substanzen besitzen würde.

§ 43. Elektrostenolyse. Coehn[2]) erklärt auch das Zustandekommen der Abscheidung von Metallen in Kapillarspalten einer in gewissen Elektrolyten (z. B. $AgNO_3$-Lösung) befindlichen trennenden Wand — welche von Braun[3]) entdeckt und mit dem Namen Elektrostenolyse belegt wurde — auf Grundlage der elektrosmotischen Erscheinungen. Handelt es sich z. B. um einen feinen Sprung eines Reagenzröhrchens, welches innen die Kathode enthält, außen der Anode gegenübersteht, so entsteht in diesem Spalt eine Verschiebung der positiven der Flüssigkeit angehörenden Belegung der Doppelschichte von außen nach innen. Der äußere Spaltrand bildet eine Austrittstelle von positiven Ionen, also Kathode, der innere fungiert als Anode. An ersterem kann es also zur Abscheidung einer minimalen Metallmenge kommen, doch wird dieselbe unter gewöhnlichen Umständen unsichtbar bleiben, da sie einen Mittelleiter bilden wird, der auf der einen Seite ebensowohl wächst, als er auf der anderen Seite abnimmt. Nur dann wird die abgeschiedene Menge beträchtlich anwachsen können, wenn die kathodische Abscheidung ohne entsprechende anodische Auflösung erfolgt, und zwar findet das statt, wenn

a) das negative Radikal das abgeschiedene Metall nicht angreift (Platinsalze, Goldchlorid),

b) sich unlösliche Verbindungen an der Anode bilden, z. B. Superoxyde ($AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3CO_2)_2$),

c) bei Oxydsalzen, deren Anion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann (Cu_2Cl_2, $FeSO_4$, $CoSO_4$).

---

[1]) O. Curio, Über elektr. Osmose. Diss. Münster 1908.
[2]) A. Coehn, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 651. 1898; eine andere Erklärung gibt H. Freundlich, Kapillarchemie. 1909. p. 250.
[3]) F. Braun, Wied. Ann. **42.** 450. 1891; **44.** 470. 1891.



C. Abhängigkeit der Doppelschichte von der chemischen Natur der Stoffe.

I. Resultate elektrosmotischer Untersuchungsmethoden.

§ 44. Einheitliche Stoffe, ältere Resultate. Insoweit haben wir bloß die rein formalen Gesetze der elektrosmotischen Erscheinungen betrachtet und haben dabei die Doppelschichttheorie in allen Punkten bestätigt gefunden, welche bisher einer experimentellen Kontrolle unterzogen worden sind. Nun wollen wir zu den Betrachtungen übergehen, welche die Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Natur der Flüssigkeit und der daran grenzenden festen Wand betreffen.

Unter den älteren Arbeiten sind hier insbesondere die § 5—7 referierten Arbeiten von QUINCKE in Betracht zu ziehen, welche zeigten, daß Wasser in Berührung mit den verschiedensten Substanzen sich immer im Sinne des positiven Stromes bewegt, also eine positive Ladung besitzen muß, während die Wand negativ geladen ist. Auch reiner Alkohol verhält sich analog.

Dagegen wird Terpentinöl gegenüber jenen Substanzen in der Regel umgekehrt übergeführt, nur gegenüber Schwefel verhält es sich so wie Wasser.

Bemerkenswert ist, daß Wasser in Berührung mit Eis negativ elektrisch wird; dies beweisen die von SOHNCKE[1]) angestellten Versuche über Strömungsströme in Eiskapillaren, sowie auch Versuche von ELSTER, analog den im § 36 beschriebenen, in welchen ein Wasserstrahl auf eine Eisplatte auffiel.

§ 45. Coehns qualitative Regel. Der einzige Versuch, eine ganz allgemeine Regel für die Potentialdifferenz der Doppelschichten verschiedener Stoffe aufzustellen, stammt von COEHN.[2]) Dieser Autor stellte, gestützt auf die eben besprochenen Resultate, sowie auf Versuche verschiedener Beobachter über Elektrizitätserregung bei Reibung fester Stoffe[3]) die Regel auf: „Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante". Das entgegengesetzte Verhalten von Wasser ($K = 81$), Alkohol ($K = 26$) einerseits, Terpentinöl ($K = 2{,}2$) andererseits, gegenüber den meisten Substanzen würde sich demnach aus den extremen Werten ihrer Dielektrizitätskonstanten erklären, ebenso daß Schwefel ($K = 2{,}0$) in diesen Flüssigkeiten sich gleich verhält.

Zur Kontrolle führte COEHN eine Reihe von weiteren qualitativen Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten in Glasröhren aus, deren Wand infolge Erhitzens und Eintauchens in Wasser von zahlreichen Sprüngen durchsetzt war, und so als Diaphragma dienen konnte. Als Stromquelle wurde ein Induktorium verwendet, und der elektrosmotische Vorgang wurde an der Niveauänderung der eingebrachten Flüssigkeit verfolgt. In anderen Versuchen wurde das Diaphragma in der Weise gebildet, daß Glas- oder Schwefelpulver in ein Röhrchen eingestampft wurde.

So ergab sich folgende Tabelle, wo die Zeichen + oder — den Sinn der Ladung gegen den festen Körper bedeuten (siehe die Tabelle auf nächster Seite):

Im ganzen stimmte also die Regel und es ist möglich, daß die wenigen Abweichungen auf Verunreinigungen u. dergl. beruhen. Die Art des Glases schien gleichgültig zu sein, mit Ausnahme gegenüber Propionsäure, woraus COEHN schließt, daß K für die verwendeten Glassorten 5,5—6,16 betragen habe. Auch wurde Kataphorese von Tröpfchen einer Flüssigkeit in einer anderen beobachtet, und daraus ergab sich für Terpentin, Schwefelkohlenstoff, Äther, Nitrobenzol negative Ladung gegen Wasser, ebenso auch für Nitrobenzol gegen Glyzerin.

---

[1]) L. SOHNCKE, Wied. Ann. **28.** 550. 1886.

[2]) A. COEHN, Wied. Ann. **64.** 217. 1898.

[3]) Insbesondere handelt es sich um die von RIESS, RIECKE, RITTER, HOORWEG angegebenen „Spannungsreihen" fester Dielektrika.

	K	Glas	Schwefel		K	Glas	Schwefel
Wasser	80,9	+	+	Amylformiat	7,7	+	+
Glyzerin	56,2	+	+	Anilin	7,22	+	+
Nitrobenzol	32,2	+	+	Äthylacetat	6,16	+	–
Methylalkohol	32,6	+	+	Propionsäure	5,50	–	+
Äthylalkohol	25,8	+	+	Äthylbutyrat	5,3	+	+
Propylalkohol	22,8	+	+	Amylacetat	5,2	+	
Allylalkohol	21,6	+	+	Chloroform	5,02	–	–
Aceton	21,8	+	+	Äthyläther	4,25	–	+
Aldehyd	18,6	+	+	Buttersäure	3,16	–	
Amylalkohol	16,0	+	+	Valeriansäure	3,06	–	
Benzoldehyd	14,5	+	+	Schwefelkohlenstoff	2,63	–	
Essigsäure	9,7	+	+	Xylol	2,57	–	?
Äthylformiat	9,1	+	+	Toluol	2,36	–	?
Äthylbromid	8,9	+	+	Benzol	2,25	–	?
Methylacetat	7,7	+		Terpentinöl	2,23	–	–

§ 46. Coehns quantitatives Ladungsgesetz. Schon in dieser Arbeit bemerkt Coehn mit Rücksicht auf die früher zitierten Versuche von Tereschin (§ 5), daß sein Ladungsgesetz auch quantitative Gültigkeit haben dürfte, und dieser Gedanke wird in einer nachfolgenden, im Verein mit Raydt ausgeführten Arbeit[1]) in der Form ausgesprochen: „Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer DK. positiv gegen den Stoff mit niedrigerer DK. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der DK. der sich berührenden Stoffe".

Als Grundlage diente hierzu eine systematische Untersuchung der Steighöhen von 24 Flüssigkeiten nach der Quinckeschen Steighöhenmethode. Benutzt wurde ein ziemlich komplizierter Apparat mit getrennter Überführungskapillare und Steighöhenkapillare; letztere blieb mit einer und derselben Flüssigkeit (Methylalkohol) gefüllt, wodurch der Einfluß der Verschiedenheiten der Oberflächenspannung beseitigt war, während die Überführungskapillare samt den beiderseitigen weiteren Anschlußgefäßen, durch ein mit Quecksilber gefülltes weites U-Rohr getrennt, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde.

Um Verunreinigungen zu verhüten, wurde für jede Flüssigkeit eine eigene Überführungskapillare verwendet, und es wurden jedesmal zwei Vergleichsversuche mit Aceton angestellt. Eigentümlich ist die Kürze der benutzten Kapillaren[2]) (etwa 5 mm lang, 0,13—0,55 mm weit); die Spannung (440 Volt) wurde durch Platindrähte, welche sich zu beiden Seiten der Kapillare befanden, zugeführt.

Um das ausgesprochene Gesetz zu begründen, verfahren die Verfasser derart, daß sie es als gültig annehmen und daraus die Dielektrizitätskonstanten K_x der angewandten Flüssigkeiten berechnen, indem die relativen, auf Azeton bezogenen Steighöhen h/h_0 als Maß der Potentialdifferenzen angesehen werden:

$$\frac{h_x}{h_0} = \frac{\varphi_x - \varphi_{\text{Glas}}}{\varphi_0 - \varphi_{\text{Glas}}} = \frac{K_x - K_{\text{Glas}}}{K_0 - K_{\text{Glas}}}$$

Da der Wert K_0 für Azeton selbst weniger genau bekannt ist als jener für Wasser, wurde derselbe aus Beobachtung der relativen Steighöhen im Vergleich mit Wasser bestimmt, so daß sich die Schlußformel ergab:

$$K_x = \frac{h_x}{h_0}\frac{h_0}{h_w}[K_w - K_{\text{Glas}}] + K_{\text{Glas}}$$

worin $K_w = 81$, $h_0 = 60$, $h_w = 210$, $K_{\text{Glas}} = 6 \cdot 0$.

[1]) A. Coehn u. U. Raydt, Ann. d. Phys. **30.** 777. 1909.

[2]) Dies scheint mir ein etwas bedenklicher Umstand zu sein, da das starke Potentialgefälle eine Fehlerquelle mit sich bringen könnte: es mußten nämlich gleichzeitig an der Oberfläche Flüssigkeit—Glas statische Ladungen bestehen, da das Potential des umgebenden Thermostaten auf dem Potential der einen End-Elektrode gehalten wurde.

Die zweite Kolonne der nachstehenden Tabelle gibt die derart aus den beobachteten h_x berechneten Resultate, welchen in Kolumne 3 die anderweitig bestimmten Werte von K_x gegenüberstehen.

	h_x	K_x ber.	K_x gem.	$\frac{\varphi_x - \varphi_a}{\varphi_0 - \varphi_a}$
Wasser	+ 210	81	81	1,14
Nitromethan	+ 70	31	56	0,55
Nitrobenzol	+ 88,5	37,6	37,2	1,05
Acetonitril	+ 106	43,6	36,4	1,31
Methylalkohol	+ 80	34,5	34	1,03
Nitroäther	+ 37,75	19,5	29	0,57
Nitrotoluol	+ 51	24,2	27	0,83
Aceton	+ 60	27,5	26,5	1,00
Acetylaceton	+ 57	26,5	26	0,97
Äthylalkohol	+ 58	26,6	25,5	1,01
Propylalkohol	+ 48	23,2	22,4	0,94
i Butylalkohol	+ 29,5	16,5	18,75	0,69
Acetophenon	+ 37	19,2	18,6	0,88
Methyläthylketon	+ 38	19,6	18,4	0,91
Äthylnitrat	+ 35	18,6	17,7	0,87
Methylpropylketon	+ 34	18,2	16,75	0,90
Benzaldehyd	+ 19	12,8	14	0,60
Pyridin	+ 14,4	11,3	12,4	0,51
Äthylenchlorid	+ 11,6	10,2	11,1	0,46
Methylacetat	+ 9,5	9,4	8,0	0,52
Anilin	+ 7,8	8,8	7,3	0,47
Chloroform	− 1,67	5,4	5,18	−0,14
Äthylenbromid	− 2,95	4,95	4,87	−0,27
Benzol	− 8,9	2,8	2,4	−1,64

§ 47. Berichtigte Gestalt des Ladungsgesetzes. Die Zahlen der zweiten und dritten Kolonne zeigen mit gewissen Ausnahmen allerdings eine auffallende Übereinstimmung, was die Verfasser als Beweis des obigen Satzes ansehen. Doch bemerken wir, daß die theoretische Grundlage dieser Überlegungen einer Revision bedarf, indem Coehn und Raydt die Formel (17) in ihrer ursprünglichen, von Helmholtz angegebenen Gestalt anwenden, welche den Faktor K nicht enthielt. Helmholtz ist hier zweifellos ein Versehen untergelaufen, und eine richtige Berechnung muß dem Einfluß der Dielektrizitätskonstanten in der im § 11 angegebenen Weise Rechnung tragen.

Wird aber die berichtigte Formel (17) angewendet, so ergeben sich die in der vierten Kolumne angeführten relativen Werte des Potentialsprunges $\varphi_i - \varphi_a$ (bezogen auf $\varphi_i - \varphi_a$ für Azeton $= 1$, da leider die Daten zur Berechnung der absoluten Werte nicht genügen). Anstatt der in ihrer Größenordnung für die verschiedenen Flüssigkeiten so weit auseinanderliegenden, für Glas — Wasser bis über 5 Volt betragenden Potentialdifferenzen, deren Größe schon manchen Autoren Bedenken einflößte[1]), muß man also tatsächlich für die verschiedensten Flüssigkeiten in Berührung mit Glas Potentialsprünge der gleichen Größenordnung (von etwa 0,05 Volt) annehmen.

Dasselbe betrifft auch weitere Messungen der Verfasser, in welchen Mischungen von Azeton-Benzol und Azeton-Methylazetat angewendet wurden, sowie jene in welchen die Temperaturabhängigkeit der Steighöhe von Azeton und Wasser[2]) (für Temperaturen von 0—35°) bestimmt wurde.

Nebstbei wurde bemerkt, daß Quarz ungefähr dieselben Steighöhen gibt wie Glas, sowie daß auch in einer Diamantkapillare ($K = 6{,}5$ bis 7) Wasser, Azeton, Methyläthylketon und Methylacetat positive Werte von ähnlicher Größe wie in Glas, Chloroform geringe negative Werte aufwiesen.

---

[1]) Siehe z. B. A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. **18.** 586. 1909.

[2]) Das in § 44 angegebene Verhalten von Wasser gegen Eis scheint der Coehnschen Regel zu widersprechen, da Eis ein $K = 3$ besitzt. Coehn beseitigt jedoch diese Schwierigkeit durch die Bemerkung, daß sich in diesem Falle nur wärmeres Wasser an der dem Eise anhaftenden Wasserschicht von 0° reibe; so stimmt das Vorzeichen mit der Coehnschen Regel, da die Dielektrizitätskonstante des Wassers mit Temperaturabnahme wächst.

Nach alledem würde aus den Arbeiten von COEHN und RAYDT hervorgehen, daß der erste Teil des Ladungsgesetzes, betreffend den Sinn der Potentialdifferenz der Doppelschicht, auf tatsächlicher Grundlage beruht; das quantitative Ergebnis derselben wäre jedoch dahin auszusprechen, daß die Differenz der D.K. die Größe der Aufladung bestimmt, oder daß der Wert des Potentialsprunges in allen Fällen von ungefähr derselben Größenordnung ist.

Auch der erste Teil des Ladungsgesetzes kann jedoch auf keinen Fall Allgemeingültigkeit beanspruchen, denn Untersuchungen, welche im folgenden näher besprochen werden sollen, haben gezeigt, daß minimale Zusätze von Säuren, Salzen u. dergl., welche die Dielektrizitätskonstante nicht merklich beeinflussen können, schon genügen, um den Sinn der Doppelschichtladung umzukehren. COEHN selber schränkt die Gültigkeit jener Regel auf „Dielektrika" ein. Doch bedarf dieser Begriff wohl noch der Präzisierung durch weitere Untersuchungen.

§ 48. Lösungen, Zusammenstellung älterer Versuche. Daß der Potentialsprung der Doppelschicht für Lösungen verschieden ist von jenem des Wassers und daß er von der Konzentration abhängt, ging schon aus den Messungen von WIEDEMANN und FREUND für Tondiaphragmen hervor.

HELMHOLTZ (loc. cit.) benutzte die Angaben WIEDEMANNS, um die betreffenden Werte für sehr verdünnte Lösungen von H_2SO_4, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$ zu berechnen, wobei sich mit Berücksichtigung des Faktors K Potentialdifferenzen von etwa 0,005 Volt bis 0,023 Volt ergeben. Die Anführung der Zahlen mag wohl unterbleiben, da ihre Genauigkeit ziemlich problematisch ist; insbesondere die als Maß der Zähigkeit angesehenen Ausflußzeiten erscheinen recht unwahrscheinlich.

In ähnlicher Weise hat DORN (loc. cit. § 26) die Versuche FREUNDS verwertet, um jene Größe für ziemlich konzentrierte $ZnSO_4$-Lösungen zu berechnen. Es zeigt sich, daß in diesem Falle die Potentialdifferenz mit der Konzentration zunimmt, indem dieselbe für eine beiläufig 9%ige Lösung 0,014 Volt, für eine 26%ige Lösung 0,031 Volt beträgt. Mithin müßte in größerer Verdünnung ein Minimum bestehen.[1])

Auch die Angaben SAXÉNS ließen sich bei Benutzung anderweitiger Bestimmungen von σ und η in analoger Weise verwerten.

Daß schon sehr geringe Zusätze von Elektrolyten unter Umständen einen großen Einfluß auf die elektromotorischen Erscheinungen ausüben, erwiesen die im § 33 erwähnten Versuche von ZAKRZEWSKI[2]) über Strömungsströme, die durch Wasser oder wässerige Lösungen von $AgNO_3$ in versilberten Glasröhren erzeugt wurden. Es zeigte sich, daß in Lösungen von über $^1/_{3000}$ normaler Konzentration der Strömungsstrom der Wasserbewegung entgegengesetzt ist, daß also die Flüssigkeit in stärker konzentrierten Lösungen gegenüber der Wand negativ geladen ist. Dagegen verhielten sich konzentrierte Ag_2SO_4 und $AgCH_3CO_2$ Lösungen wie reines Wasser.

§ 49. Perrins Versuche. Eine grundlegende systematische Untersuchung dieser Verhältnisse verdankt man PERRIN.[3] Er benutzte hierzu einen Apparat, dessen Hauptteil ein U-Rohr mit einem zerlegbaren Schenkel war. In dem letzteren wurde aus fein pulverisiertem, mit der Flüssigkeit zu einem Brei verrührten Material ein Diaphragma hergestellt (von etwa 10—12 cm Dicke), und mittels beiderseits eingeschmolzenen Elektroden wurde ein Spannungsgefälle, meist 10 Volt/cm, erzeugt. Die elektrosmotische Überführung der das ganze Gefäß ausfüllenden Flüssigkeit machte sich an dem Vorrücken des Meniskus in einer seitlich fast horizontal angebrachten Kapillare kenntlich, die in 0,01 cm³ eingeteilt war. Nach Formel (23) ist das in einem gegebenen Zeit-Intervall übergeführte Volumen von den Dimensionen des Diaphragmas unabhängig und proportional dem Koeffizienten $\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{\eta}$.

[1]) Vgl. die Versuche von RIÉTY § 53.
[2]) C. ZAKRZEWSKI, Krak. Anz. 1900. p. 224; Phys. Ztschr. **2**. 146. 1900.
[3]) J. PERRIN, Journ. d. chim. phys. **2**. 601. 1904; **3**. 50. 1905.



Perrin kam vor allem zu dem Schlusse, daß eine merkliche Überführung bei Anwendung beliebiger Diaphragmen nur bei Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Acetylaceton, Nitrobenzol, stattfindet, daß sie dagegen bei Chloroform, Äther, Petroleum, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff selbst bei 9 mal so starkem Potentialgefälle unmerklich ist. Da die Flüssigkeiten der ersten Kategorie alle ein elektrolytisches Ionisationsvermögen besitzen, schließt Perrin, daß diese Eigenschaft für die Elektrosmose maßgebend ist.

Dagegen würden sich die Unterschiede nach den früher genannten Arbeiten ganz auf den Einfluß des Faktors K zurückführen lassen.

§ 50. Einfluß der H- und OH-Ionen. Nun ging Perrin an die Untersuchung der verschiedensten verdünnten wässerigen Lösungen. Es zeigte sich vor allem, daß schon außerordentlich geringe Zusätze von Säure oder Alkali den Sinn der Elektrosmose durch ein Kohlediaphragma positiv oder negativ machen, und ähnlich verhielten sich auch Diaphragmen aus anderen Stoffen. Schwach alkalische Lösungen gaben positive Überführung (gegen die Kathode zu), schwach saure im entgegengesetzten Sinne, wenn Diaphragmen von folgenden Stoffen angewendet wurden: Al_2O_3, Cr_2O_3, CoO, NiO, ZnO, CuO, $ZnCO_3$, ZnS, $BaSO_4$, AgCl, $CrCl_3$, C, S, B_2O_3, Karborundum, Naphtalin, Salol, Gelatine.

Die quantitativen Angaben sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; dabei ist in der ersten Reihe die Substanz des Diaphragmas, in der zweiten und dritten die Konzentration (in g-Molekülen pro Liter) und Art der Lösung, in der vierten das pro Minute übergeführte Flüssigkeitsvolum (in mm³) angegeben. Das vorgesetzte Zeichen bedeutet den Sinn der Elektrosmose, also zugleich auch das Zeichen der Ladung der Flüssigkeit.[1])

Al_2O_3	0,002	HNO_3	−110
	0,0004	HCl	− 70
	0,002	NaOH	+ 55
	0,004		+ 90
$C_{10}H_8$	0,02		− 38
(Naphthalin)	0,01	HCl	− 39
	0,001		− 28
	0,0002		− 3
	0,0002		+ 29
	0,001	KOH	+ 60
	0,02		+ 60
$CrCl_3$	0,001	HCl od. HBr etc.	− 95
	0,002	KOH, LiOH etc.	+ 85
AgCl	0,002	HCl	− 30
	0,002	KOH	+ 85
$BaSO_4$	0,002	HCl	− 9
	0,004	KOH	+ 7
B_2O_3	Gesättigte Lös. m. Spur HCl		− 2
	,,	,, neutral	+ 10

S	0,02	HCl	− 22
	0,002		0
	0,002	KOH	+ 65
	0,02		+ 92
Salol	0,02		− 18
	0,002	HCl	0
	0,0001		+ 10
	0,0025	KOH	+ 50
	0,02		+ 65
Karborundum	0,02		− 10
	0,008	HCl	0
	0,002		+15
	0,000	H_2O	+ 50
	0,0002	KOH	+ 60
	0,002		+105
Gelatine	0,02	HCl	− 22
	0,01	KOH	+ 35
Cellulose	0,033	HCl	0
	0,002		+ 20
	0,002	KOH	+ 70

Jodoformdiaphragmen gaben immer positive Überführung, auch in 0,033 HCl-Lösungen. Leider war die Stromstärke nicht gemessen worden, so daß sich die absoluten Werte $(\varphi_1 - \varphi_a)$ nicht berechnen lassen; die Zahlen der vierten Reihe sind also nur ein sehr ungefähres Maß der Relativwerte der Potentialdifferenz. Auch ist Glas nicht untersucht worden, so daß man die Zahlen auch nicht an die mit Glaskapillaren von anderen Beobachtern gewonnenen Werte anschließen kann.

Ein gemeinsamer Zug dieser verschiedenen Beobachtungen ist die rasche Veränderlichkeit des Potentials in der Nähe des Neutralitätspunktes; dagegen würde es scheinen, als ob dasselbe in konzentrierteren Lösungen einem konstanten Wert zustreben würde (vgl. Naphtalin).

[1]) Bei Perrin sind die Zeichen umgekehrt, da er mit denselben den Ladungssinn der Wand bezeichnet.



Da PERRIN durch Versuche mit einem $CrCl_3$-Diaphragma feststellte, daß Zusätze einwertiger Säuren wie HCl, HBr, HNO_3, CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$, CCl_3COOH in gleicher Weise wirken, indem sie negative Überführung hervorrufen, andererseits daß einwertige Basen, wie KOH, NaOH, LiOH, NH_4OH, sämtlich positive Überführung bewirken, während 0,01 normale Lösungen von Salzen wie NaBr, KBr, KJ, NaJ, KNO_3 überhaupt keine merkliche elektrosmotische Wirkung haben, so schließt er, daß *es bei dieser Erscheinung vor allem auf den Gehalt an H- und OH-Ionen ankommt, während andere einwertige Ionen sehr wenig wirksam sind.*

Nun zeichnen sich diese Ionen vor den anderen durch ihre große elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeit aus, daher sind ihre Dimensionen wahrscheinlich kleiner als jene der übrigen Ionen PERRIN meint, einen Gedanken von LANGEVIN weiter ausführend, daß dies ihre elektrosmotische Wirksamkeit erkläre; denn die Schwerpunkte der kleinen +H, —OH-Ionen werden beim Kontakt mit einer festen Wand derselben näher stehen als dies für größere Ionen der Fall ist. Daher wird für die Ladung der unmittelbar der Wand anliegenden Flüssigkeitsschicht der Gehalt an H, OH-Ionen maßgebend sein: in einer alkalischen Lösung wird sie negativ geladen sein, während die weiter entfernten Schichten eine äquivalente positive Ladung enthalten, und die Flüssigkeit wird infolgedessen eine „normale" Überführung im Sinne des Stromes erfahren. Daß Wasser in Glasröhren sich in dieser Weise verhält, rührt nach PERRIN eben davon her, daß es durch Hydrolyse des Glases an der Oberfläche desselben alkalisch wird.[1])

§ 51. Einfluß mehrwertiger Ionen. Hierauf geht PERRIN zur Untersuchung des Einflusses mehrwertiger Ionen auf diese Erscheinungen über. Es zeigte sich, daß die Elektrosmose einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung durch ein $CrCl_3$ Diaphragma viel geringer war als für Lösungen einwertiger Säuren. Dagegen war die Elektrosmose einer alkalischen Lösung ganz unabhängig von einem eventuellen Gehalt an K_2SO_4. PERRIN schließt also, daß das zweiwertige Ion SO_4— — die Wirkung des entgegengesetzten Ions H+ paralysiert, aber jene des gleichnamigen Ion OH— nicht verstärkt.

Diese Bemerkung verallgemeinert er sodann durch Beobachtung einer größeren Anzahl gemischter Lösungen und schließt allgemein: Handelt es sich um eine Flüssigkeit, welche der Wand eine Lösung von gewissen Zeichen erteilt, so *vermindert sich diese Ladung bedeutend infolge Zusatz eines mehrwertigen Ions von entgegengesetztem Zeichen*; mitunter kann sogar Umkehr des Ladungssinnes eintreten. *Dabei wächst der Einfluß der Ionen sehr stark mit deren Wertigkeit.*

Aus dem Zahlenmaterial seien nur einige Beispiele angeführt, die sich auf ein $CrCl_3$-Diaphragma beziehen:

1. Zweiwertiges Anion SO_4— —

0,005	KOH			+ 84
0,005	KOH	0,002	H_2SO_4	+ 84
0,001	HNO_3			– 85
0,001	H_2SO_4			– 21
0,001	HCl			– 86
0,001	HCl	0,0002	$KHSO_4$	– 25
0,001	HNO_3			– 88
0,001	HNO_3	0,001	$MgSO_4$	– 23
0,001	HNO_3	0,01	$CdSO_4$	– 4

2. Vierwertiges Anion $FeCy_6$— — — —

0,001	HCl			– 86
0,001	HCl	0,0005	K_4FeCy_6	– 1,5

3. Zweiwertiges Kation Ca + +

Schwach angesäuertes Wasser:	– 41
dasselbe mit 0,002 $Ca(NO_3)_2$	–41,5
0,005 KOH	+ 86
0,005 KOH 0,002 $Ca(NO_3)_2$	– 6

[1]) Auch sonst würde das Verhalten des Glases mit den von PERRIN untersuchten Stoffen übereinstimmen, denn es ist bekannt, daß die positive Überführung des Wassers (in Kontakt mit Glas) bei Ansäuerung desselben stark abnimmt, dagegen durch Zusatz von KOH nur wenig vergrößert wird. (Vgl. z. B. A. COEHN u. U. RAYDT, Ann. d. Phys. **30.** 793. 1909; A. CAMERON u. E. ÖTTINGER, Phil. Mag. **18.** 586. 1909.)

Ferner ein mit dem Karborundum-Diaphragma ausgeführter Versuch:

4. Dreiwertiges Kation La +++

0,0002	KOH		+ 60
0,0002	KOH	0,00004 $La(NO_3)_3$	+ 58
0,0002	KOH	0,0002 „	+ 18
0,0002	KOH	0,001 „	+ 0,7
H_2O		0,001 „	− 5
0,001	HCl	0,001 „	+ 0,2
0,002	HCl	0,001 „	− 2

Auch einwertige Ionen üben übrigens einen analogen Einfluß aus, indem sie die durch H- oder OH-Ionen hervorgerufenen Erscheinungen behindern, und müssen in weit größeren Mengen zugesetzt werden als mehrwertige Ionen, wie das nachfolgende Beispiel zeigt:

$CrCl_3$-Diaphragma;	0,002	KOH		+ 105
	0,002	KOH	0,1 NaBr	+ 24
	0,002	HCl		− 100
	0,002	HCl	0,1 KBr	− 35

FREUNDLICH[1]) extrapoliert nach PERRINS Angaben die Konzentrationen (in Millimol pro Liter) der verschiedenartigen Elektrolyten, welche zu einer schwach sauren, bzw. alkalischen Flüssigkeit zugesetzt werden müssen, um deren Überführung gerade auf die Hälfte herabzusetzen.:

Karborundum in schwach alkal. Lösung	NaBr	0,05	Chromchlorid in schwach saur. Lösg.	KBr	0,06
	$Ba(NO_3)_2$	0,002		$MgSO_4$	0,001
	$La(NO_3)_3$	0,0001		$K_3Fe(Cy)_6$	0,0001

Die Zahlen illustrieren wohl am besten den Einfluß der Wertigkeit; sie dürfen jedoch nicht verallgemeinert werden, da die Verhältnisse je nach der Art des angewandten Diaphragmas und der Konzentration der Grundlösung verschieden sein können.

Was nun die Erklärung dieses Einflusses der zugesetzten Ionen anbelangt, so meint PERRIN, daß dieselben durch die entgegengesetzt geladenen Ionen H oder OH bis an die Wand mitgeführt werden und daselbst deren Ladung kompensieren; worauf jedoch der Einfluß der Valenz beruht, versucht er nicht näher aufzuklären.

§ 52. Vergleich zwischen Perrins und Coehns Resultaten. PERRINS Untersuchungen haben unzweifelhaft viel neues zur Aufklärung der ganzen Frage beigetragen, obwohl gegen einzelne Punkte manche Einwendungen erhoben werden könnten. So z. B. dürften manche der benutzten Diaphragmen erhebliches Leitvermögen besitzen, was die Anwendung der HELMHOLTZschen Formeln zweifelhaft erscheinen läßt.

Auffallend ist der Kontrast zwischen PERRINS und COEHNS Resultaten. PERRIN neigt der Meinung zu, daß die Art der Wandsubstanz im Grunde genommen gleichgültig ist, daß in reinem Wasser ein jeder Stoff neutral sei, und daß die Ausnahmen hiervon auf sekundären Einflüssen, insbesondere auf einem gewissen Grad von Löslichkeit der Wandsubstanz (z. B. Glas), beruhen.

Nach COEHN hingegen wäre die Dielektrizitätskonstante der Wand und der Flüssigkeit für das Zeichen der Doppelschicht maßgebend. Es wäre möglich, daß sich beide Anschauungen bis zu einem gewissen Grade vereinigen lassen, daß nämlich für reine Flüssigkeiten die Ansicht COEHNS die richtige ist, während sonst der enorme Einfluß der Konzentration der H- und OH-Ionen, sowie der Wertigkeit anderer Ionen, durch PERRIN sowie auch andere Forscher heute als sichergestellt zu betrachten ist.

---

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie 1909. p. 238.



Trotzdem verbleiben dann noch zahlreiche Widersprüche zwischen beiden Untersuchungen, deren Aufklärung dringend erwünscht ist. So konnte PERRIN bei gewissen Flüssigkeiten (Terpentinöl, Chloroform) keine Überführung konstatieren, bei denen andere Beobachter (QUINCKE, COEHN) solche deutlich wahrnahmen. Andererseits scheint COEHNs Regel mit jenen Beobachtungen PERRINs in Widerspruch zu stehen, denen zufolge reines Wasser in Aluminiumoxyd[1]), Chromchlorid, Baryumsulfat-Diaphragmen negative Überführung zeigen sollte. Oder sollten diese Stoffe ein größeres K besitzen als Wasser?

§ 53. Andere Versuche über Einfluß der Konzentration wässeriger Elektrolyte, Cameron u. Öttinger, V. d. Ven, Riéty. Quantitative, mit PERRINs Schlüssen übereinstimmende Resultate haben in einem bestimmten Falle CAMERON und ÖTTINGER[2]) bei Versuchen über Strömungsströme erhalten. Die mit verdünnten wässerigen Lösungen von HCl, CH_3COOH, NH_4OH, KOH, KCl in Glaskapillaren ausgeführten Messungen gaben sehr schwankende Resultate, jedoch deutlich höhere in alkalischen als in sauren Lösungen.

Im Mittel nehmen die Verfasser als Wert des Potentialsprunges für $^1/_{5000}$—$^1/_{2500}$ normale saure Lösungen den Wert 4—4,5 Volt, für alkalische 5,5 Volt an. Dabei benutzten sie jedoch die Formel (22), ohne den Faktor K einzuführen. Wird dieselbe durch dessen Einführung korrigiert, so folgt daraus für Glas-alkalische Lösung: $\varphi_i - \varphi_a = +0{,}069$ Volt, für Glas-saure Lösung: $\varphi_i - \varphi_a = +0{,}050$ Volt. Hierauf kommen wir noch im § 70 zurück.

Auf Salzlösungen von stärkerer Konzentration (etwa 0,1—1 norm.) beziehen sich die elektrosmotischen Überführungsversuche von V. d. VEN[3]). Derselbe findet, daß die durch Tondiaphragmen übergeführte Lösungsmenge proportional ist dem Verhältnis der Stromstärke zu der pro Volumeinheit der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge Salz. Da bei diesen Lösungen das spezifische Leitvermögen mit einiger Annäherung proportional ist der Konzentration, dividiert durch die Zähigkeit der Lösung, würde aus Formel (23) folgen, daß die Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ in diesem Bereiche von der Konzentration ziemlich unabhängig ist. Allgemeine Bedeutung dürfte jedoch jener Satz wohl nicht besitzen (vgl. § 48, 50, 62). Interessant ist, daß die Sulfate von Eisen, Nickel, Zink, Kupfer positive, dagegen die Chloride und Nitrate derselben Metalle negative Überführung aufweisen.

Konzentrationen mittlerer Größenordnung verwendete RIÉTY[4]) in seinen im § 30 erwähnten Versuchen über Strömungsströme, die durch $CuSO_4$-Lösungen in Glaskapillaren erzeugt wurden. Aus den Angaben dieses Verfassers ergeben sich nach Formel (22) die in der folgenden Tabelle als $\varphi_i - \varphi_a$ angegebenen Potentialsprünge:

Konzentr.	gr/Liter	Normal.	E/P	$1/\sigma . 10^4$	$\varphi_i - \varphi_a$
	20	$^1/_8$	0,00019	62,2	0,0017
	10	$^1/_{16}$	0,00035	36,8	0,0018
	5	$^1/_{32}$	0,00060	20,6	0,0017
	2,5	$^1/_{64}$	0,00079	12,5	0,0014
	2	$^1/_{80}$	0,0012	10,1	0,0017
	1,25	$^1/_{128}$	0,0025	6,8	0,0024
	1	$^1/_{160}$	0,0071	5,9	0,0058

[1]) Für Wasser in Berührung mit Tonerde ist positive Überführung sicherstehend (WIEDEMANN, QUINCKE, CRUSE u. a.).

[2]) A. CAMERON u. E. ÖTTINGER, Phil. Mag. **18**. 586. 1909.

[3]) E. VAN D. VEN, Arch. Musée Teyler, (2). **8**. 93, 199, 363, 390, 489. (1902/03); **9**. 97, 217, 573. (1904/05); **11**. 185. (1908). Versuche über elektrische Osmose durch Tondiaphragmen wurden ferner ausgeführt von: FRAZER u. HOLMES, Am. Chem. Journ. **36**. 28. 1907; **40**. 319. 1908. Darnach sollte die Osmose von 0,001 norm. Lösungen der Nitrate von K, Na, NH_4, Li, Cs, Rb, Ca, Ba, Sr im umgekehrten Verhältnis stehen zur Geschwindigkeit des Kations, dividiert durch seine Wertigkeit.

[4]) L. RIÉTY, C. R. **152**. 1375. 1911.



Es würde also folgen, daß der Potentialsprung in verdünnter Lösung von der Konzentration abhängt und zwar mit Zunahme derselben rasch kleiner wird, jedoch in konzentrierteren Lösungen hiervon fast unabhängig wird, was mit den für Tondiaphragmen erhaltenen Resultaten V. D. VENS übereinstimmen würde.

Der auf konzentrierte Lösung bezügliche Grenzwert würde somit nur etwa $^1/_{30}$ des Normalwertes für reines Wasser betragen.

(Nachtrag bei der Korrektur.) RIÉTY[1]) hat seine Messungen über Strömungsströme weiterhin auf noch größere Konzentrationen (bis 2 norm.) und auf eine Anzahl verschiedener Elektrolyte ausgedehnt. Aus denselben geht hervor, daß Glas gegenüber Lösungen von KCl, KNO_3, K_2SO_4, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, KOH, HCl, H_2SO_4 eine positive, mit Zunahme der Konzentration anfangs rasch abnehmende Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ aufweist. Bei $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ wurde ein deutliches Minimum für 0,02 norm. bezw. 0,2 norm. Konzentration beobachtet. In verdünnten Lösungen von $Cu(NO_3)_2$ treten positive, bei größerer Konzentration negative Werte auf, und hier ist ein negatives Maximum vorhanden.

Verf. interpretiert seine Resultate größtenteils im Sinne qualitativer Bestätigung der PERRINschen Regeln. Nebstbei bemerkt er (in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern), daß die Herstellung konstanter Werte von $(\varphi_i - \varphi_a)$ ein mehrtägiges Durchströmen der angewendeten Lösung erfordert und daß schon der Durchtritt einer Luftblase durch die Kapillare genügt, um eine langandauernde Störung hervorzurufen.

Auf Diaphragmen von Gelatine, Agar, Pergamentpapier und auf verschiedene, in 0,001 bis 0,1 mol. Konzentration angewendete Elektrolyte [HNO_3, HCl, NaOH, $NaNO_3$, Na_2SO_4, NaCl, $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, Na_3PO_4, $Cu(NO_3)_2$] bezieht sich eine nach der elektrosmotischen Methode (analog PERRIN, § 49) ausgeführte Arbeit von J. O. WAKELIN, BARRATT und A. B. HARRIS[2]). In allen Fällen fanden sie eine positive Überführung, mit Ausnahme von Gelatine mit HNO_3, $Cu(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, welche zur Anode überströmten. Im allgemeinen wuchs die Überführung mit der Konzentration, nur bei Agar traten Maxima für bestimmte Konzentrationen auf. Für kathodische Überführung sind zwei- und dreiwertige Anionen besonders wirksam, während zwei- und dreiwertige Kationen derselben entgegenwirken.

Letzteres Ergebnis stimmt auch mit einer früheren, analogen, an Diaphragmen aus Textilstoffen (Wolle, Baumwolle, Seide) ausgeführten Untersuchung von LARGUIER DE BANCELS[3]) überein.

§ 54. Elektrosmose sehr verdünnter Elektrolyte. (Nachtrag.) G. v. ELISSAFOFF[4]) hat eine durch die LEMSTRÖMschen Versuche (§ 40) angeregte elektrosmotische Methode zur Untersuchung verdünnter Elektrolyte in Anwendung gebracht. Ein teilweise mit der Flüssigkeit gefülltes Stück Kapillarröhre (aus Glas oder Quarz) wurde der Länge nach in horizontaler Richtung zwischen zwei mit einer Influenzmaschine verbundenen Elektroden angebracht, und zwar so, daß das gefüllte Ende der Anode gegenüberstand. Die Menge der Flüssigkeit, welche in bestimmter Zeit entlang der benetzten Röhrenwand zu dem anfangs leeren, der Kathode gegenüberliegenden Ende überströmte, wurde als Maß der Elektrosmose angesehen. Daraus schloß der Verfasser, auf Grund vergleichender Messungen an der Lösung und an reinem Wasser (Leitfähigkeit $K = 2 \cdot 10^{-6}$), auf die relative Größe der Potentialdifferenzen $(\varphi_i - \varphi_a)$. Beispielsweise seien hier zwei Versuche angeführt, wobei c die Konzentration in 10^{-6} Molen und v die überführte Flüssigkeitsmenge (in mm) bedeutet:

1) L. RIÉTY, C. R. **154**. 1215. 1411. 1912; Recherches sur la force electromotrice produite par l'écoulement, Thèse. Paris. Gauthier-Villars. 1913.
2) J. O. WAKELIN BARRATT und A. B. HARRIS, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**. 221. 1912.
3) LARGUIER DE BANCELS, C. R. **149**. 316. 1909.
4) G. v. ELISSAFOFF, Zeitschr. f. phys. Chem. **79**. 385. 1912.



NaCl-Lösung in Glaskapillare:

c:	0	7,5	22,5	68,0	136	225	2240	4500	9000
v:	50	51	43	37	31	26	8	5	2

$Th(NO_3)_4$-Lösung in Quarzkapillare:

c:	0	0,36	1,0	1,9	3,8
v:	50	27	2	0	−12

Ganz erstaunlich ist die Wirkung minimaler Konzentrationen im letzten Falle; es genügte, gemäß den obigen Zahlen, ein Zusatz von 0,2 mg des (kristallwasserhaltigen) Salzes pro Liter Wasser, um die Elektrosmose auf die Hälfte herabzusetzen, und bei zehnmal größerer Konzentration trat sogar negative Überführung (gegen die Anode zu) ein.

Zu präzisen Messungen[1]) eignet sich eine solche Methode nicht, aber angesichts so kolossaler Unterschiede im Verhalten verschiedener Elektrolyte, wie sie jene zwei Beispiele zeigen, ist die Ableitung qualitativer Schlüsse aus jenen Messungen wohl berechtigt.

Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende:

Alle untersuchten Elektrolytzusätze, mit Ausnahme der Alkalien, verminderten die kathodische Überführung bei Glas und Quarz; Alkalien erhöhten sie bei Quarz, vielleicht auch, in schwacher Konzentration, bei Glas. Kationen übertreffen an Einfluß die Anionen. Die Wirkung der Kationen der Leichtmetalle wächst mit der Wertigkeit derselben. Abnormal starke Wirkung wird von H-Ionen, besonders aber von Kationen der Schwermetalle sowie organischer Basen (Farbstoffe) ausgeübt. Salze mit Leichtmetall-Kationen und organischem Anion sind wirksamer als mit anorganischem Anion. Allgemein geht die Wirksamkeit der Ionenzusätze ganz parallel mit der anderweitig bekannten Koagulationsfähigkeit derselben. (Vgl. § 64.)

Auf diesen Zusammenhang, sowie auf die Erklärungsversuche deselben werden wir später noch zurückkommen. (Vgl. § 71.)

Einstweilen konstatieren wir nur die Tatsache, daß PERINs Regeln bezüglich des Einflusses von Elektrolyt-Zusätzen auf die elektrosmotische Doppelschicht im allgemeinen bestätigt, aber in einzelnen Details (Schwermetalle, organische Farbstoffe u. dgl.) erweitert, bzw. modifiziert worden sind.

Von Nichtelektrolyten scheinen bisher nur Zuckerlösungen genauer untersucht worden zu sein. Vgl. ÖTTINGER § 29 (Nachtrag).

§ 55. Versuche mit anderen Lösungsmitteln. Von anderen Lösungsmitteln als Wasser ist bisher nur der Methylalkohol durch BAUDOUIN[2]) eingehender studiert worden. BAUDOUIN benutzte hierbei die PERRINsche Versuchsmethode mit Anwendung etwas größerer Potentiale und erhielt auch ganz analoge Resultate.

Methylalkohol wird in Diaphragmen von $CrCl_3$, $PbSO_4$, MnO_2 anodisch, in S, SiO_2, As_2S_3, PbJ_2 kathodisch übergeführt, ähnlich wie dies bei Wasser der Fall ist. Zusatz von H-Ionen (z. B. HCl) vermindert die kathodische Überführung. Ebenso wirken bei anodischer Überführung die Ionen CH_3O, welche in Alkoholaten dieselbe Rolle spielen wie OH-Ionen in Alkalien. Ein sehr geringer Zusatz von KCH_3O kann in diesem Falle die elektrische Endosmose ganz aufheben, in größerer Konzentration den Sinn derselben umkehren.

Zusatz polyvalenter Kationen übt wenig Einfluß aus bei Anwendung von Diaphragmen, in denen die Flüssigkeit anodisch übergeführt wird, welche also selber positive Ladung besitzen; dagegen wird die Osmose in negativen Diaphragmen stark vermindert, eventuell auch umgekehrt.

---

[1]) Die vom Verf. angenommene empirische Gleichung $\Delta v = k \log c + \gamma$ kann wohl nicht allgemein richtig sein, da sie für $c = 0$ den Wert $\Delta v = -\infty$ ergeben würde.

[2]) A. BAUDOUIN, C. R. **138**. 898, 1165. 1904.



In analoger Weise wirken polyvalente Anionen auf positive Diaphragmen. Zusätze nicht dissoziierter Stoffe, wie Benzol, Naphthalin, Menthol, Kampfer, üben keine merkliche Wirkung aus.

Endlich ist noch eine Beobachtung von ASCOLI[1]) zu erwähnen, welcher bei Anwendung eines Diaphragmas aus Al_2O_3 für flüssiges Ammoniak schwache anodische Überführung konstatierte. Wenn in der Flüssigkeit Natrium aufgelöst war, so trat Elektrosmose im umgekehrten Sinne und in viel stärkerem Maße auf. PERRIN sieht dies als eine Bestätigung seiner Betrachtungen an, da flüssiges Ammoniak ($K = 22$) ein gut ionisierendes Lösungsmittel ist.

(Nachtrag.) In einer unlängst publizierten Arbeit[2]) hat GRUMBACH mittels der Methode der Strömungsströme (durch Glaskapillaren) die Abhängigkeit des elektrischen Momentes der Doppelschicht einer 0,001 norm. KCl-Lösung von der Natur des Lösungsmittels untersucht. Insbesondere handelte es sich ihm um die Änderung des Wertes $K(\varphi_i - \varphi_a)$, welche eintritt, wenn anstatt reinen Wassers wässerige Lösungen von Methyl-, Äthyl-, Isobutylalkohol oder Phenol als Lösungsmittel verwendet werden. Als Beispiel sei eine auf Methylalkohol bezügliche Tabelle angeführt, in welcher x die Anzahl Mole Alkohol pro 1000 cm³ Lösung, y die relativen Werte der Größe $K(\varphi_i - \varphi_a)$ bedeutet:

x	0	0,542	0,672	1,00	1,45	2,00	3,11
y	1	0,948	0,937	0,901	0,874	0,869	0,693

GRUMBACH findet, daß man für verdünnte Lösungen annähernd eine Kurve von der Gestalt $1 - y^2 = \lambda x^r$ erhält, und bringt dies in Zusammenhang mit theoretischen, auf Grund der Adsorptionstheorie entwickelten Spekulationen.

II. Ergebnisse der Untersuchungen über Kataphorese kolloidaler Lösungen.

§ 56. Allgemeines. Seit den Beobachtungen von BARUS und SCHNEIDER[3]), PICTON und LINDER u. a. war bekannt, daß in kolloidalen Lösungen von Arsensulfid, Tonerde u. dergl., durch welche ein elektrischer Strom geleitet wird, die gelöste Substanz in der Richtung des Stromes (bzw. in umgekehrter Richtung) wandert, und COEHN[4]) hat wohl zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß diese Erscheinung mit der kataphoretischen Überführung kleiner suspendierter Teilchen, wie sie QUINCKE § 6 beobachtet hat, identisch ist. Nachdem es heute außer Zweifel steht, daß die sogenannten kolloidalen Lösungen aus feinen suspendierten Teilchen bestehen, können wir diese Erscheinung und die daran geknüpften Untersuchungen ohne weiteres hier einordnen.

Allerdings fallen die meisten dieser Versuche insofern außer den Rahmen der üblichen Theorie der Elektrosmose und Kataphorese, als sich diese eigentlich nur auf isolierende Wände bezieht. Der einzige theoretisch einwandfreie Weg, die elektrosmotischen Potentialdifferenzen an der Oberfläche von Leitern zu bestimmen, wäre die Beobachtung der Elektrosmose oder der Strömungsströme in Kapillarröhren, da hier der Strom entlang der Oberfläche verläuft. Derartige Versuche sind aber (mit Ausnahme § 33, 48) bis heute nicht ausgeführt worden.

---

[1]) M. ASCOLI, C. R. **137**. 1253. 1903.

[2]) A. GRUMBACH, Journ. d. phys. **2**. 283. 385. 1912; Ann. chim. phys. **24**. 433. 1911.

[3]) C. BARUS u. E. A. SCHNEIDER. Zeitschr. f. phys. Chem. **8**. 278. 1891. — H. PICTON u. S. E. LINDER, Journ. Chem. Soc. **61**. 148. 1892.

[4]) A. COEHN, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. 62. 1897. COEHN will den Begriff der kataphoretischen Wanderung sogar auf Rohrzuckerlösungen ausdehnen: Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 652. 1909. Siehe sonst noch Beobachtungen von W. SPRING, Bull. d. Belg. **35**. 780. 1898; ebda. 1899. p. 174; LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas. **23**. 155. 1904.

Ob dagegen bei Versuchen, wo Diaphragmen aus leitenden Stoffen angewendet werden (Quincke, Perrin) oder wo es sich um Kataphorese suspendierter Metallteilchen handelt (Burton u. a.) tatsächlich die durch Formeln (23) und (26) dargestellten elektrosmotischen Erscheinungen rein zum Ausdruck kommen, ist von vornherein sehr zweifelhaft.

Daß insbesondere die Kataphorese leitender Teilchen in derselben Weise vor sich gehen solle wie jene von Nichtleitern, erscheint vom Standpunkt der Theorie ganz merkwürdig, denn an der Oberfläche eines solchen gut leitenden Körperchens sollten ja die elektrischen Kraftlinien beinahe senkrecht stehen, so daß nur verschwindend kleine Tangentialkomponenten auf Verschiebung der Doppelschichte hinarbeiten würden. Allerdings wäre es wohl möglich, daß die Polarisation den Stromdurchgang an der Grenzfläche Metall—Lösung vollständig verhindert, so daß sich das Teilchen verhält wie ein Nichtleiter; dann wäre es aber sehr wahrscheinlich, daß sich hier infolge Polarisationserscheinungen, Konzentrationsänderungen u. dergl. störende Nebenwirkungen geltend machen.[1])

Damit also die aus solchen Versuchen betreffs der Doppelschichte $\varphi_i - \varphi_a$ gezogenen Folgerungen als sichere Tatsache betrachtet werden können, erscheint es durchaus erforderlich, daß durch vergleichende Versuche mit Kapillarröhren die Berechtigung der kataphoretischen Methode für leitende Substanzen nachgewiesen wird.

Es schien uns nötig, auf diesen wichtigen Umstand hinzuweisen, welcher meistens stillschweigend übergangen wird. Mit diesem Vorbehalt wollen wir uns im Folgenden der üblichen Anschauungsweise anschließen.

§ 57. Qualitative Beobachtungen. In bezug auf den Sinn der Kataphorese schließen sich die Beobachtungen von Picton und Linder jenen von Quincke, die an größeren Teilchen angestellt waren, insofern an, als sie z.B. für Schellack, Mastix, Stärke, Anilinblau, Arsentrisulfid, Indigo, Kieselsäure, Schwefel in Wasser anodische Überführung konstatieren, doch finden sich auch einige Substanzen mit kathodischer Kataphorese, nämlich Eisenhydroxyd, Hämoglobin, Hoffmannsviolett, Magdala-Rot, Methylviolett, Rosanilinhydrochlorid. Nach Burton u. a. werden auch die Hydroxyde anderer Metalle, wie Kupfer, Wismut, Blei, zur Kathode übergeführt, während edle Metalle wie Silber, Gold, Platin zur Anode wandern.

Schmauss zeigte[2]), daß kolloidales Eisenhydroxyd, je nach der Herstellungsart, in zweierlei Form vorkommt, als grünes, kathodisch wanderndes $Fe(OH)_2$ und als rotgelbes, anodisch wanderndes $Fe_2(OH)_6$.

Bezüglich weiterer Details des heute sehr angewachsenen, auf Kataphorese verschiedener Stoffe bezüglichen qualitativen Beobachtungsmaterials, sowie des Zusammenhanges dieser Erscheinungen mit der Chemie der Kolloide siehe die Literaturzusammenstellungen in: A. Müller, Allgem. Chemie d. Kolloide, Leipzig 1907; W. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie, 2. Aufl. Dresden 1911; H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912.

§ 58. Vervollkommnung quantitativer Messungsmethoden. Quantitative Messungen der kataphoretischen Geschwindigkeit sind zuerst von Picton u. Linder[3]) für eine Lösung von Arsentrisulfid angestellt worden. Später haben Whitney und Blake[4]) die Sache genauer untersucht. Sie verwendeten eine mit der kolloidalen Lösung angefüllte vertikale, beiderseits mit Membranen von Goldschlägerhaut verschlossene Glasröhre (30—50 cm lang, etwa 2,5 cm breit); die Elektroden befanden sich außerhalb der Membranen in Leitfähigkeitswasser; bei Einschaltung

---

[1]) Vgl. z. B. die eigentümlichen von C. Christiansen beobachteten Bewegungserscheinungen an polarisierten Quecksilbertropfen, Ann. d. Phys. **12**. 1072. 1903.

[2]) A. Schmauss, Phys. Ztschr. **6**. 506. 1905.

[3]) H. Picton u. S. E. Lindner, Journ. Chem. Soc. **71**. 568. 1897.

[4]) W. R. Whitney u. J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. **26**. 1339. 1904.



einer Akkumulatorenbatterie bewegte sich das Kolloid (Gold) in der Richtung gegen die Anode zu, so daß sich die Bewegung der Grenzfläche zwischen reiner Flüssigkeit (an der Kathode) und der gefärbten Lösung genau verfolgen ließ.

Diese „makroskopische" Beobachtungsmethode ist jedoch nicht sehr zuverlässig, da die Ergebnisse zeitlichen Veränderungen unterliegen. Teilweise rührt dies davon her, daß die Leitfähigkeit der Lösung erheblich größer ist als jene der darüberliegenden klaren Flüssigkeit; dies bedingt in der letzteren einen steileren Potentialabfall. WHITNEY u. BLAKE erklären damit überhaupt das Bestehen der scharfen Trennungsfläche zwischen beiden Teilen, indem die zurückbleibenden Teilchen infolge desselben mit vermehrter Geschwindigkeit nachgeschoben würden. Das ist allerdings richtig, andererseits bemerken wir, daß ohnehin nach Formel (26) alle Teilchen ohne Rücksicht auf Größe und Gestalt mit gleicher Geschwindigkeit wandern sollten; etwaige Unterschiede müßten sich sonst in der Entstehung von lokalen Ungleichförmigkeiten der Teilchenzahl innerhalb der Lösungssäule zu erkennen geben.

Eine andere Störung der Gleichförmigkeit der Bewegung tritt meistens auf, nachdem die Grenzfläche ein Drittel der Röhrenlänge zurückgelegt hat: indem sie sich von da an merklich langsamer bewegt. Dies dürfte wahrscheinlich auf eine von der Anode ausgehende elektrolytische Konzentrationsänderung zurückzuführen sein. Überhaupt treten in der Nähe der Elektroden oft ganz abnormale Vorgänge auf, zweifellos infolge Konzentrationsänderungen, namentlich durch Wanderung der H-, OH-Ionen.[1])

Eine bequeme Versuchsanordnung mit Benutzung eines *U*-Rohres, bei der auch das möglicherweise Fehlerquellen involvierende Zusammendrücken und Ablagern des suspendierten Kolloids vermieden wird, beschreibt BURTON.[2]) Dabei wird der Mittelwert der in den beiden Schenkeln des *U*-Rohres gemessenen Geschwindigkeiten als richtig angenommen.

Derselbe Autor weist auch auf eine andere Fehlerquelle hin, nämlich den Gehalt an gelöstem Elektrolyt in der kolloidalen Lösung, welcher die kataphoretische Geschwindigkeit beeinflußt. Dies zeigt sich in der Abhängigkeit derselben von der Leitfähigkeit der Lösung. So gibt BURTON für kolloidales Kupfer (wahrscheinlich Kupferhydroxyd) folgende Zahlen:

Leitfähigkeit $\cdot 10^6$ . . .	8,2	7,7	6,5	5,8	4,3	3,1
$V \cdot 10^5$	24,9	23,4	25,4	25,4	30,4	33,0

Eine andere Fehlerquelle wird von RIDSDALE ELLIS[3]) hervorgehoben: die elektrosmotische Strömung der Flüssigkeit längs der Glaswände und die Rückströmung im Innern verursachen nämlich eine Deformation der anfangs ebenen Grenzfläche zwischen Emulsion und reiner Flüssigkeit, so daß sie sich gegen die Anode hin ausbaucht (bei anodischer Überführung der Teilchen); es ist dann zweifelhaft, auf welchen Punkt man die Wanderungsgeschwindigkeit beziehen soll. Dieser Einfluß ist besonders in engen Röhren bemerkbar (siehe § 20). Bei größeren Stromstärken entstehen auch Strömungen infolge der Erwärmung der Flüssigkeit.

Die meisten vorher erwähnten Fehlerquellen bleiben übrigens ohne Einfluß auf die unmittelbar nach Stromschluß beobachteten Anfangswerte der Geschwindigkeit in genügend weiten Gefäßen und in genügender Entfernung von den Elektroden. Daher dürfte diese makroskopische Meßmethode, welche sich durch leichte Anwendbarkeit auszeichnet und bei ultramikroskopischen Suspensionen allein anwendbar ist, doch nicht ganz zu verwerfen sein, wie R. ELLIS (loc. cit.) meint. Aller-

[1]) Siehe z. B. PICTON u. LINDER, WHITNEY u. BLAKE, l. c.; A. MAYER u. E. SALLES, C. R. **146.** 826. 1908.

[2]) E. F. BURTON, Phil. Mag. **11.** 425. 1906; **12.** 472. 1906; **17.** 583. 1909; in der Tabelle unten mit (1) (2) (3) bezeichnet.

[3]) RIDSDALE ELLIS, Ztschr. f. phys. Chem. **78.** 321. 1911.



dings wird die mikroskopische Methode bei Benutzung der in § 20 dargelegten Berechnungsmethoden gewiß eine größere Genauigkeit ergeben.

§ 59. Resultate, einheitliche Stoffe. Die nachfolgende Tabelle enthält eine Anzahl von Bestimmungen der kataphoretischen Geschwindigkeit V in reinem Wasser und anderen Lösungsmitteln, sowie der Werte $\varphi_i - \varphi_a$, die sich daraus unter Annahme der Gültigkeit der Formel (26) ergeben. Das Minuszeichen bedeutet Wanderung zur Kathode.

Flüssigkeit	Substanz	Teilchen-durchmesser	Temp.	$V \cdot 10^5$	$\varphi_i - \varphi_a$	Autor
Wasser	Lykopodium. .	30 μ		25	0,037	Quincke (1861)
	As_2S_3	unter 0,1 μ		22	0,032	Picton u. Linder (1897)
	Quarz	1 μ		30.	0,044	Whitney u. Blake (1904)
	Berlinerblau . .	unter 0,1 μ		40	0,058	
	Gold	"		40	0,058	
	Platin	"		30	0,044	
	Eisenhydroxyd	"		−30	−0,044	
	Silber	"		33	0,048	Cotton u. Mouton (1906)
	Gold	"	18°	21,6	0,032	Burton (1) (1906)
	Platin	"		20,3	0,030	
	Silber	"		23,6	0,034	
	Bismuth (hydroxyd?)	"		−11,0	−0,016	
	Blei (hydroxyd?)			−12,0	−0,018	
	Eisen (hydroxyd?)	"		−19,0	−0,028	
	Kupfer(hydroxyd?)	"	18°	−33,0	−0,048	Burton (3) (1909)
	Silber	"		22,4	0,032	Burton (2) (1906)
	Gold	"		33,0	0,048	
	Öl	?		43,0	0,060	W. C. Lewis (1909)
	Öle	2 μ	25°	48,0 bis 27,0	0,063 0,035	Ridsdale Ellis (1911)
	Anilin	"		31,1	0,041	
	Chloroform . .	"		10,0	0,013	
	Gummigutt . .	"		18,1	0,024	
	Mastix	"		17,7	0,023	
Methylalkohol	Blei hydroxyd	unter 0,1 μ		−22	−0,046	Burton (1) (1906)
	Wismut hydroxyd	"		−10,2	−0,021	
Äthylalkohol	Blei hydroxyd?	"		− 4,5	−0,024	
	Zinn hydroxyd?	"		− 3,6	−0,019	
	Zink hydroxyd?	"		− 2,8	−0,015	
Äthylmalonat	Platin	"		2,3	+0,054	
	Silber	"		1,7	+0,040	
	Gold	"		1,4	+0,030	

Es ergeben also diese kataphoretischen Messungen tatsächlich Potentialdifferenzen derselben Größenordnung wie die direkten elektrosmotischen Bestimmungen; sonst ist ein quantitativer Vergleich bei der Dürftigkeit des bisherigen Materials noch nicht ausführbar.

§ 60. Elektrolytzusätze, isoelektrischer Punkt, qualitative Beobachtungen. Schon Linder u. Picton (loc. cit.) haben bemerkt, daß die kataphoretische Geschwindigkeit durch Elektrolytzusätze geändert wird und zwar, daß Säuren eine kathodische, Alkalien eine anodische Überführung begünstigen. Hardy[1]) be-

[1]) W. B. Hardy, Ztschr. f. phys. Chem. **33**. 385. 1900. Vgl. auch W. Pauli, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 531. 1906.

obachtete dies besonders deutlich an durch Hitze modifiziertem Albumin, welches je nach Säure- oder Alkalizusatz in einem oder anderem Sinne wanderte, und er bemerkt zugleich, daß Lösungen, welche sich im isoelektrischen Punkt befinden, (d. h., daß deren Teilchen keine Kataphorese aufweisen) sich durch besonders leichte Ausfällbarkeit auszeichnen.

Billiter[1]) untersuchte diese Erscheinungen für eine Reihe von Metallen (Pt, Au, Pd, Ag, Hg, Fe) mittels verschiedener kataphoretischer Versuchsmethoden, wie z. B. Ablenkung von frei aufgehängten, in die Flüssigkeit eintauchenden Drähten, Kataphorese kolloidaler Metallösungen, Erzeugung von kataphoretischen Strömen mittels fallender Metallpulver u. dergl. Der Zweck seiner Arbeit war jedoch nicht die Untersuchung der Abhängigkeit des Potentialsprunges ($\varphi_i - \varphi_a$) der Doppelschicht von der Zusammensetzung der Lösung, sondern die Bestimmung der Potentialdifferenz einer gerade elektrosmotisch neutralen Lösung gegen eine 0,1 KCl-Kalomelelektrode. Nach Billiter beweist nämlich das Nullwerden der elektrosmotischen Wirkung, daß die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall verschwindet, und dies würde die Bestimmung absoluter Potentiale in der Spannungsreihe der Metalle ermöglichen.

Hier sei als Beispiel nur eine Beobachtung angeführt, die sich auf Kataphorese einer kolloidalen Platinlösung bezieht, welcher Formaldehyd in wechselnden Mengen zugesetzt wurde. Solange die Potentiale einer in die Lösung eingetauchten platinierten Platinelektrode gegen die Kalomelelektrode betrugen: 0,16, 0,14 Volt, wanderten die Pt-Teilchen zur Kathode; bei 0,13—0,12 Volt war die Bewegung unmerklich; bei 0,11, 0,10, 0,05 Volt wanderten sie zur Anode.

Derselbe Umkehrpunkt 0,12 Volt ergab sich bei Zusätzen anderer Art (wie $KBrO_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, H_2O_2) und übereinstimmende Resultate erhielt Billiter bei Benutzung der anderen Versuchsmethoden.

Whitney u. Blake[2]) versuchten vergeblich, Billiters Resultate an kolloidalen Gold- und Platinlösungen zu verifizieren, und schoben die Abweichungen der Beobachtungen auf Rechnung eines von demselben behufs Vermeidung von Koagulation angewendeten Gelatinezusatzes. Auch die mittels anderer Methoden ausgeführten Messungen Billiters sind von verschiedenen Seiten angegriffen worden (siehe § 69). Diese Polemik richtet sich jedoch nicht gegen die Behauptung, daß die elektrosmotische Doppelschicht durch entsprechenden Elektrolytzusatz zum Verschwinden gebracht werden könne, was heute als sicher gilt, sondern gegen die Annahme, daß diese Erscheinung nur vom elektrischen Potential der Lösung eindeutig abhängt.

§ 61. Quantitative Messungen von Burton. Quantitative Angaben über die eben besprochene Erscheinung hat Burton geliefert, indem er den Einfluß eines Zusatzes von Aluminiumsulfat auf die kataphoretische Geschwindigkeit von Gold, Platin und Kupfer(-hydroxyd ?) in der früher erwähnten Weise genau gemessen hat.

Diese Messungen sind aus dem Grunde interessant, da die erstgenannten Metallteilchen negative Ladungen tragen, dagegen Kupferhydroxyd positive; nach den Erfahrungen Perrins war also zu erwarten, daß bei ersteren das Alkaliradikal, bei letzteren das Säureradikal die Neutralisation der elektrischen Doppelschichtladung bewirken würde, und daß hierbei der Einfluß der Wertigkeit jener Ionen hervortreten müßte. Diese Vermutung wurde durch die Versuchsresultate, welche wir nachstehend wiedergeben, vollkommen bestätigt. Es bedeutet hierbei: C den Gehalt der kolloidalen Lösung an Metall, in Gramm auf 100 cm³, c die Konzentration der zugesetzten Substanz in Gramm des wirksamen Ions auf 100 cm³ der

[1]) J. Billiter, Ann. d. Phys. **11.** 902, 937. 1903; **13.** 827. 1904; Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 307. 1903; **48.** 513, 542. 1904; **49.** 709. 1904; **51.** 129, 167. 1905; Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 638. 1902; **14.** 624. 1908; **15.** 439. 1909.

[2]) l. c. § 58.



Lösung, c_m die Konzentration derselben in $\pm$ Gramm-$\begin{Bmatrix}\text{Kationen}\\\text{Anionen}\end{Bmatrix}$ pro Liter Lösung, V die beobachtete kataphoretische Geschwindigkeit (gegen die Anode zu).

Lösung	C	Zusatz	$c.10^5$	$c_m.10^6$	$V.10^5$
Kupfer	$8{,}8\cdot10^{-3}$	KCl	0,0	0	− 24,9
			6,0	−17,0	− 25,7
			17,6	38,0	− 26,2
			26,2	74,0	− 22,8
			54,6	154,0	− 18,7
		K_2SO_4	0,0	0,0	− 25,4
			7,2	− 7,7	− 25,3
			17,8	19,2	− 24,0
			35,6	38,4	− 21,8
			89,0	96,0	− 14,4
			142,4	153,0	0,0
		$Al_2(SO_4)_3$	0,0	0,0	− 23,4
			13,4	−13,8	− 21,5
			26,8	27,6	− 19,2
			52,0	54,9	− 18,5
		K_3PO_4	0,0	0,0	− 25,4
			3,4	− 3,6	− 21,5
			7,0	7,2	− 16,8
			13,6	14,4	− 3,4
			20,4	21,6	+ 4,8
			31,2	32,8	+ 7,9
		$K_6(FeCy_6)_2$	0,0	0,0	− 30,4
			15,0	− 7,1	− 14,0
			30,0	14,3	− 3,8
			45,0	21,4	− 1,0
			60,0	28,6	+ 1,5
			90,0	42,8	+ 9,1
Silber	$6{,}5\cdot10^{-3}$	$Al_2(SO_4)_3$	0,0	0,0	+ 22,4
			1,4	+ 5,1	+ 7,2
			3,8	14,0	− 5,9
			7,7	28,4	− 13,8
Gold	$6{,}2\cdot10^{-3}$	$Al_2(SO_4)_3$	0,0	0,0	+ 33
			1,9	+ 7,0	+ 17,1
			3,8	14,0	− 1,7
			6,3	23,2	− 13,5

Bemerkenswert ist, daß dabei das zweiwertige Anion SO_4 in K_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ gleich stark wirkt, daß also tatsächlich die Natur des Kations in diesem Falle gleichgültig ist, ferner, daß das dreiwertige Kation Al bei negativen Teilchen ungefähr ebenso stark wirksam ist wie die dreiwertigen Anionen PO_4, $FeCy_6$ bei positiven Teilchen. Die zu vollständiger Neutralisation der Doppelschichtladung erforderlichen Ionenkonzentrationen würden diesen Messungen gemäß betragen:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{bei einwertigen Ionen} & \text{(extrapoliert)} & 600{,}10^{-6} \\ \text{,, zweiwertigen} & \text{,, \quad ,,} & 150{,}10^{-6} \\ \text{,, dreiwertigen} & \text{,, \quad ,,} & 15{,}10^{-6} \end{array}\right\} \text{Gramm-Ion pro Liter}$$

Eine quantitative Vergleichung mit Perrins Resultaten § 49 ist nicht gut durchführbar, doch ist qualitativ vollkommene Übereinstimmung vorhanden. Andererseits scheint aber in diesen Fällen, entgegen Perrins Ansicht, die Anwesenheit freier Säure (oder Alkali) nicht erforderlich zu sein, um eine Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ zu erzeugen, indem sich die Teilchen in der Regel desto rascher bewegen, je reiner das angewandte Wasser ist.

§ 62. **Quantitative Messungen von R. Ellis.** Während die bisher besprochenen Messungen sich fast durchweg auf kolloidale Suspensionen von Metallen oder anderen

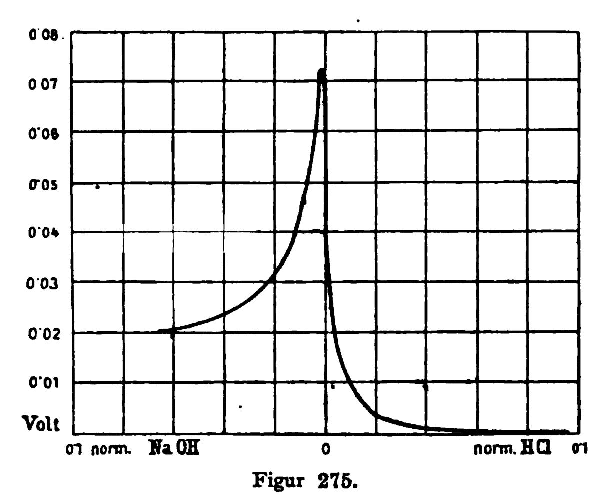
leitenden Substanzen bezogen, hat R. ELLIS in einer schon im § 20 zitierten, sehr bemerkenswerten Arbeit[1]) die Kataphorese der Tröpfchen von Ölemulsionen studiert. Dies dürfte bisher der einzige genauer untersuchte Fall sein, wo die Leitfähigkeit die Anwendbarkeit der Theorie nicht beeinträchtigen kann; andererseits wäre hier vielleicht die in § 32 erwähnte Korrektur infolge Deformierbarkeit der Wand zu berücksichtigen.

Eine Messungsreihe bezog sich auf verschiedene Emulsionen in reinem Wasser und ergab die in § 59 angeführten kataphoretischen Geschwindigkeiten, welche in Übereinstimmung mit COEHNs Regel sämtlich anodisch gerichtet waren.

Sodann wurde ein „besonderes säurefreies" Öl in Wasser beobachtet, dem kleine Mengen von HCl oder NaOH zugesetzt waren. Aus den gemessenen kataphoretischen Geschwindigkeiten ergaben sich für die Potentialdifferenzen $\varphi_i - \varphi_a$ an den Grenzflächen Wasser-Öl und Wasser-Glas (welche sich gleichfalls nach dem Verfahren § 20 berechnen läßt) folgende Resultate:

Flüssigkeit	V	$\varphi_i - \varphi_a$ (Wasser-Öl)	$\varphi_i - \varphi_a$ (Wasser-Glas)
0,1 norm. HCl	0,0	0,0	0,0
0,025 „ „	0,18	0,0022	0,0022
0,010 „ „	0,71	0,0088	0,0025
0,005 „ „	1,49	0,0185	0,0125
0,0 H_2O	3,59	0,050	0,064
0,001 „ NaOH	5,78	0,072	0,049
0,002 „ „	5,44	0,068	0,049
0,01 „ „	3,42	0,042	0,029
0,05 „ „	1,75	0,022	0,0155

Die für Wasser-Öl ermittelten Werte, welche in ihrer Abhängigkeit von der Anzahl H- und OH-Ionen durch den Verlauf der Kurve Figur 275 dargestellt werden, entsprechen dem von PERRIN studierten Verhalten des Naphtalins und des Karborundums insofern, als die Potentialdifferenz in schwach alkalischer Lösung größer war, dagegen in saurer Lösung kleiner als in reinem Wasser. Doch gehen sie über die von jenem Beobachter erhaltenen Resultate hinaus, indem sie eine Abnahme des Potentials in größerer Konzentration der alkalischen Lösung dartun, welche PERRIN nicht bemerkte. Dagegen wurden negative Werte von $\varphi_i - \varphi_a$ selbst in der 0,1 norm. sauren Lösung noch nicht erreicht.



Figur 275.

Die Absolutwerte der Potentialdifferenzen sind wohl aus dem oben bemerkten Grunde einer gewissen Verbesserung bedürftig, doch ist der allgemeine Charakter der Kurve sehr instruktiv. Auch die Kurve für Wasser-Glas hat einen analogen Verlauf, nur tritt in derselben (wohl infolge zufälliger Versuchsfehler oder der in

[1]) RIDSDALE ELLIS, Ztschr. f. phys. Chem. 78. 321. 1911.

§ 20 berührten Unvollkommenheit der Berechnungsmethode) der Umstand nicht genügend hervor, daß das Maximum von $\varphi_i - \varphi_a$ in eine schwach alkalische Lösung (vielleicht sogar unter 0,001 norm.) fallen dürfte.[1])

III. Zusammenhang mit der Stabilität der kolloidalen Lösungen.

§ 63. Koagulation im isoelektrischen Punkt, direkte Versuche von Hardy, Burton. Eine ganz eigentümliche Erscheinung ist der Zusammenhang zwischen der aus Versuchen über Kataphorese abzuleitenden Doppelschichtladung und der Stabilität der kolloidalen Lösungen. Wie schon erwähnt, hatte HARDY bemerkt[2]), daß durch Erwärmung modifiziertes Hühnereiweiß in sauren Lösungen, in denen es kathodisch wandert, wie auch in alkalischen, in denen es sich umgekehrt bewegt, stabil ist, und daß die Ausfällung gerade in dem isoelektrischen Punkte erfolgt, wo die Bewegung Null war. Auf die von HARDY gegebene Erklärung kommen wir im weiteren zurück.

Aus dem äußerst umfangreichen, seitdem von zahlreichen Beobachtern angesammelten Beobachtungsmaterial scheint wohl zu folgen, daß diese Beziehung keine allgemeine Gültigkeit hat, indem Fälle konstatiert wurden, wo Koagulation nicht im isoelektrischen Punkt eintrat[3]), aber in einer ausgedehnten Klasse von Fällen, insbesondere solchen, die zu den „Suspensionskolloiden" gehören, ist ein solcher Zusammenhang sicher nachgewiesen.

Außer den direkten Beobachtungen von HARDY (loc. cit.) und von SVEDBERG[4]) sind hier insbesondere die vorher zitierten, genauen Messungen BURTONS an Metallkolloiden anzuführen, bei denen der Parallelismus zwischen der Schnelligkeit des Fällungsprozesses und der Abnahme der kataphoretischen Geschwindigkeit infolge von Elektrolytzusatz quantitativ verfolgt wurde.[5])

Als Beispiel führen wir die auf Zusatz von K_2SO_4 zu kolloidalem Kupfer bezüglichen Beobachtungen an:

Kataph. Geschw. V	25,4	25,3	24,0	21,8	14,4	0,0	10^{-4} cm/sec.
Koagulation erfolgt:	nicht merklich			in 2 Wochen	2 Stunden	1 Stunde	

§ 64. Parallelismus in der Beeinflussung von Stabilität und Elektrosmose durch Ionenzusatz.

Außer den direkten Beobachtungen sind in weit ausgedehnterem Maße indirekte Nachweise eines solchen Zusammenhanges erbracht worden, indem die Fähigkeit verschiedener Elektrolyte, Koagulation hervorzubringen, durch dieselben Regeln bestimmt wird wie die Fähigkeit, die elektrische Doppelschichtladung zu neutralisieren (nach PERRIN u. a.).

Insbesondere handelt es sich um folgende durch zahlreiche Forscher konstatierte Tatsachen:

1. Die HARDYsche Fällungsregel: „Kolloidale Phasen werden nur von entgegengesetzt geladenen Ionen koaguliert."

So ist z. B. für die Koagulation der „negativen" Stoffe Arsentrisulfid, Kaolin, Schwefel, Mastix die Gegenwart von H- oder Metallionen maßgebend, während die Gegenwart von OH-Ionen die Stabilität derartiger Kolloide nur noch vergrößert.

---

[1]) Siehe CAMERON u. ÖTTINGER, l. c. § 53.

[2]) W. B. HARDY, Ztschr. f. phys. Chem. **33.** 385. 1900; Proc. Roy. Soc. **66.** 110. 1900.

[3]) Vgl. z. B. J. BILLITER, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 327. 1904; **51.** 129. 1905. — G. QUINCKE, Ann. d. Phys. **7.** 571. 1902. — W. FLEMMING, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 443. 1902. — J. REISSIG, Ann. d. Phys. **27.** 186. 1908.

[4]) THE. SVEDBERG, Nova Act. R. Soc. Upsal. **2.** 153. 1907.

[5]) Weitere Beweise für den Zusammenhang zwischen Koagulation und Neutralisierung der elektrischen Doppelschicht bringt R. ELLIS, Ztschr. f. phys. Chem. **80.** 597. 1912, durch Versuche an Öl-Emulsionen, in Fortsetzung der im § 62 zitierten Arbeit. [Anm. bei der Korrektur.]

Nach BREDIG[1]) sind Platinsole in schwach alkalischem Wasser stabiler als in reinem Wasser. Umgekehrt wird z. B. das positive Eisenhydroxyd durch Alkalizusatz koaguliert; wird jedoch zum Koagulum wieder Säure zugesetzt, so wird es wiederum in Lösung gebracht.[2]) Ausdrücklich sei bemerkt, daß hierbei nur freie Ionen in Betracht kommen, daher fällen schwach dissoziierte Elektrolyte erst in viel stärkerer Konzentration als stark dissoziierte. Nichtelektrolyte sind in der Regel einflußlos.[3])

2. Die SCHULZEsche Wertigkeitsregel.[4])

„Die Fällungskraft der Ionen steigt außerordentlich mit der Wertigkeit derselben". Hierbei sind jedoch H und OH ausgenommen, welche eine ausnahmsweise starke Fällungskraft für entgegengesetzt geladene Teilchen besitzen. Nach SCHULZE würde das Verhältnis gleich wirksamer Konzentrationen ein-, zwei-, dreiwertiger Radikale betragen: 350:20:1. Nach PICTON u. LINDER wäre das Verhältnis der Fällungskraft solcher Ionen: 1:35:1023. FREUNDLICH[5]) gibt beispielsweise folgende, an einem Platinsol in gleicher Weise Fällung bewirkende Ionenkonzentrationen an: KCl 2,2; $BaCl_2$ 0,058; $^1/_2\,Al_2(SO_4)_3$ 0,013.

Übrigens sind konstante Verhältniszahlen überhaupt nicht vorhanden, da die Fällungswerte mit der Konzentration der zu fällenden Lösung sich ändern, und es auch schwer ist, eine einheitliche Methode zur Kontrolle des Koagulationsvorganges anzugeben.

Jedenfalls tritt in diesen Regeln ein auffallender Parallelismus mit dem von PERRIN konstatierten Einfluß der Elektrolyte auf die Elektrosmose zutage, und PERRIN schließt sich auch vollkommen der Theorie von HARDY an, wonach die Koagulation an das Verschwinden der Doppelschichtladung gebunden ist.

Die Rolle der letzteren wird auch durch eine charakteristische Beobachtung erwiesen, wonach entgegengesetzt geladene Kolloide und nur solche einander in geeigneten Konzentrationen ausfällen. So werden z. B. die negativen Metallsole durch die positiven Hydroxyde und positiven Farbstoffe (Magdalarot, Bismarckbraun) gefällt.

H. FREUNDLICH und G. v. ELISSAFOFF konstatieren den Parallelismus dieser beiden Erscheinungen übrigens auch in solchen Einzelheiten, welche über diese zwei allgemeinen Regeln hinausgehen (Einfluß organischer Farbstoffe u. dgl.).[6])

§ 65. Theorie von Hardy, Berechnung von Smoluchowski. Ohne in weitere Einzelheiten des heute so kolossal angewachsenen, auf die Fällungserscheinungen der Kolloide bezüglichen Tatsachen-Materials einzugehen, wollen wir nur noch kurz die Theorien besprechen, welche eine Erklärung des eben dargelegten Zusammenhanges bewirken. HARDY (loc. cit.) äußerte den im Prinzip ganz richtigen Gedanken, die elektrische Doppelschichte müsse eine Schutzwirkung ausüben, indem sie dem unter Einfluß der Schwere erfolgenden Niedersinken der Teilchen entgegenwirke. Denn durch DORNs Versuche (§ 23) war ja festgestellt, daß fallende Teilchen einen „kataphoretischen" Strömungsstrom in der Umgebung erzeugen, und die dabei auftretende JOULEsche Wärme muß von der potentiellen Energie der Schwere jener Teilchen bestritten werden.

---

[1]) G. BREDIG, Anorg. Fermente. 1901. p. 26ff.

[2]) A. MAYER, G. SCHAEFFER u. E. TERROINE, C. R. **145.** 918. 1907.

[3]) H. FREUNDLICH, Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 136. 1903.

[4]) H. SCHULZE, Journ. f. prakt. Chem. **25.** 431. 1882; **27.** 320. 1883; **32.** 390. 1885. — Siehe auch die theoretischen Spekulationen von W. C. D. WHETHAM, Phil. Mag. **48.** 474. 1899; Ztschr. f. phys. Chem. **33.** 637. 1900 und deren Kritik durch H. FREUNDLICH, Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 145. 1903.

[5]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie 1909. p. 355. Vgl. auch z. B. H. W. WOUDSTRA, Ztschr. f. phys. Chem. **60** 607. 1908. — SVEN ODÉN, ebd. **78.** 682. 1911.

[6]) H. FREUNDLICH und G. v. ELISSAFOFF, Ztschr. f. phys. Chem. **79.** 407. 1912; vgl. auch § 54, 71.

Nun hat aber SMOLUCHOWSKI[1]) berechnet, daß der Widerstand einer sich mit konstanter Geschwindigkeit in einer zähen Flüssigkeit bewegenden Kugel (von Radius a) durch jene Wirkung im Verhältnis

$$1 : \left\{1 + \left[\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\right]^2 \frac{\sigma}{a^2 \eta}\right\}$$

vermehrt wird. Diese Vergrößerung des normalen Zähigkeitswiderstandes ist somit dem Quadrat des Teilchenradius umgekehrt proportional, würde aber in reinem Wasser $\left[\sigma = 10^6 \left(\frac{\text{Ohm}}{\text{cm}^3}\right) = \frac{1}{9} \cdot 10^{-5} \text{ (C. S. S.)}\right]$ unter der Annahme $\varphi_i - \varphi_a = 0{,}025$ Volt erst bei einem kleineren Durchmesser als 10^{-5} cm den Widerstand auf das Doppelte erhöhen. Bei so kleinen ultramikroskopischen Teilchen genügt aber schon der normale Zähigkeitswiderstand vollständig, um eine scheinbare Stabilität gegenüber der Schwerkraft vorzutäuschen, indem dieselben nach der STOKESschen Formel pro Jahr nur um Strecken von der Größenordnung einiger Zentimeter sinken würden.

Die neueren Untersuchungen über BROWNsche Bewegung[2]) haben diese Frage von einer neuen Seite beobachtet. Denn ihnen zufolge muß eine aus genügend kleinen Teilchen bestehende Suspension, infolge der BROWNschen Bewegung derselben, an und für sich eine gewisse wahre Stabilität gegenüber der Schwerkraft besitzen, da sie sich im Gleichgewichtszustand wie ein Gas verhalten wird, mit einer von unten nach oben allmählich abnehmenden Dichte, bzw. Teilchenzahl. Es ist da dieselbe Formel gültig wie für die barometrische Höhenmessung, nur daß im Falle einer wässerigen Suspension die Höhe der „stabilen" Atmosphäre durch die Größe[3]) $H = \frac{k}{mg\left(1 - \frac{1}{\varrho}\right)}$ bestimmt ist, also im umgekehrt proportionalen Verhältnis zur Masse m der Teilchen steht.

Sowohl die scheinbare als auch die wahre Stabilität wird also durch die Kleinheit der Teilchen bedingt. Es handelt sich also um Erklärung des Prozesses der Koagulation kleinerer Teilchen zu größeren Massen, das Niedersinken ist dann nur eine Folgeerscheinung des Zusammenballens.

§ 66. Kapillarelektrische Theorie, elektrosmotische Schutzwirkung. Die Erklärung des Koagulationsprozesses hat BREDIG[4]) durch eine elektrokapillare Theorie zu geben versucht, ein Gedanke, welchem sich PERRIN, LOTTERMOSER u. a. anschließen. BREDIG beruft sich auf die allgemein angenommene HELMHOLTZsche Theorie des LIPPMANNschen Phänomens, derzufolge die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen die Elektrolytlösung dann einen Maximalwert erreicht, wenn die Potentialdifferenz beider Phasen Null wird. Analog sollte die Kapillarspannung, welche das Zusammenballen der Teilchen in kolloidalen Lösungen hervorzurufen sucht, im isoelektrischen Punkt einen Maximalwert erreichen und so die Koagulation begünstigen.[5])

Diese Theorie hat gewiß manches für sich, wenngleich sie ihre definitive Form noch nicht erlangt hat. Denn es ist klar, daß die Oberflächenspannung beim Vereinigen kleinerer Tröpfchen zu größeren in Aktion kommt, aber weniger einleuchtend ist die Sache, wenn es sich um ein Aneinanderschieben von festen Teilchen, ohne

[1]) M. v. SMOLUCHOWSKI, Krak. Anz. 1903. p. 197.

[2]) A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. **17.** 549. 1905; **19.** 371. 1906; M. v. SMOLUCHOWSKI, ibidem **21.** 756. 1906. — J. PERRIN, Ann. d. chim. phys. **18.** 5. 1909.

[3]) Die Konstante k hat den ungefähren Wert $4{,}3 \cdot 10^{-14}$ (für mittlere Temperatur); g ist die Schwerebeschleunigung, die Dichte ϱ der Substanz der Teilchen.

[4]) G. BREDIG, Anorg. Fermente. 1901. p. 15.

[5]) R. ELLIS findet keinen Zusammenhang der Koagulation mit der Oberflächenspannung und spricht sich für eine spezifische Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht aus (loc. cit. § 63). [Anm. bei der Korrektur.]

Vereinigung zu einer zusammenhängenden Masse, handelt wie das eben bei Koagulation meist stattfindet. Man müßte sich höchstens die Kapillarkräfte (nach BAKKER u. a.) in einer Schichte von endlicher Dichte lokalisiert denken, und dadurch würde auch der Einwand BILLITERS, daß die Kapillarkräfte keine Fernwirkung ausüben können, erledigt werden. Allerdings ist es bei unserer mangelhaften Kenntnis der Natur der Kapillarkräfte zurzeit noch nicht möglich, die Theorie durch Berücksichtigung dieses Umstandes in eine präzise Form zu bringen.

Außerdem ist übrigens auch noch eine gewisse, an HARDYS Theorie erinnernde Schutzwirkung der elektrischen Doppelschichte denkbar. Wenn nämlich zwei Teilchen infolge der BROWNschen Bewegung einander genähert werden, so wirkt einer weiteren Annäherung ein Zähigkeitswiderstand entgegen, welcher desto größer ist, je dünner die trennende Flüssigkeitsschichte. Infolge Anwesenheit der elektrischen Doppelschichte muß derselbe sehr gesteigert werden, analog, wie bei der oben berechneten Widerstandsvermehrung gegen translatorische Bewegung eines einzelnen Teilchens. Im isoelektrischen Punkte würde dieser Zusatzwiderstand verschwinden.

§ 67. Elektrostatische Theorie von Billiter, Freundlichs Theorie der Ladungsasymmetrie. Den im vorigen Paragraphen dargestellten Anschauungen zufolge wäre die Wirkung des Ionenzusatzes eine gewissermaßen indirekte, indem sie auf der dadurch hervorgebrachten Annullierung des Doppelschichtpotentials beruhen würde.

Dagegen sucht BILLITER[1]) den Einfluß der Ionen auf die Koagulation durch eine direkte elektrostatische Anziehung derselben auf die geladenen Teilchen der Suspension zu erklären. Es wurde schon im § 31 die Grundannahme der Theorie BILLITERS erwähnt — daß nämlich die Doppelschicht einen einseitigen Ladungsüberschuß besitze und infolgedessen elektrostatische Fernwirkung ausübe — und es wurden auch die Schwierigkeiten erwähnt, welche einer solchen Annahme im Wege stehen. Sonst lassen sich übrigens die Ausführungen BILLITERS auch teilweise im Sinne der späteren, genauer präzisierten Adsorptionstheorie FREUNDLICHS (§ 71) interpretieren.

Was den Mechanismus des Koagulationsvorganges anbelangt, weist FREUNDLICH[2]) auf gewisse von RAYLEIGH u. KAISER[3]) beobachtete Erscheinungen hin, in welchen elektrische Potentialdifferenzen für das Zerfallen bzw. Vereinigen von Flüssigkeitströpfchen, Strahlen, Seifenblasen wesentlich bestimmend waren, und erklärt die Koagulation in analoger Weise durch zufällige Ladungsasymmetrien, welche das Durchbrechen der trennenden Flüssigkeitsschichte begünstigen müssen. Die Möglichkeit eines solchen Einflusses ist gewiß nicht in Abrede zu stellen, aber es ist schwer, sich eine Meinung über deren Größe zu bilden, und es dürften doch wohl die in § 66 genannten Faktoren in erster Linie in Betracht zu ziehen sein.

D. Theoretische Überlegungen betreffs Natur der elektrosmotischen Doppelschicht.

§ 68. Perrins Theorie. Die im Abschnitt C besprochenen Untersuchungen haben unzweifelhaft dargetan, daß für die Ausbildung des Doppelschichtpotentials die Gegenwart elektrolytischer Ionen, und zwar besonders der H-, OH-Ionen, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ob ohne einen gewissen Gehalt an solchen Ionen an der Grenzfläche zweier Stoffe überhaupt keine Doppelschicht zustandekommt, wie PERRIN meint, das wird allerdings schwer zu entscheiden sein, denn bekanntlich

---

[1]) J. BILLITER, l. c. § 61.

[2]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. 1909. p. 261., 347.

[3]) LORD RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **28.** 406. 1879; **34.** 130. 1882. — E. KAISER, Wied. Ann. **53.** 667. 1894.

gelingt es nur sehr schwer, Dielektrika soweit von spurenweise vorhandenen Elektrolyten zu reinigen, daß deren Eigenleitfähigkeit zum Ausdruck kommt; und diese rührt dann von der Anwesenheit nichtelektrolytischer Ionen her, von der Art wie sie bei der Elektrizitätsleitung in Gasen zum Vorschein kommen.[1])

Es sind mancherlei Versuche gemacht worden, die Wirkung des Ionengehaltes auf die Doppelschichtladung theoretisch zu erklären:

So erwähnten wir schon Perrins Theorie[2]), welche dieselbe im Anschluß an gewisse Gedanken Langevins auf die Kleinheit der H-, OH-Ionen zurückführt. Solche kleine Ionen können mit ihren Schwerpunkten offenbar der festen Wand näher kommen als große Ionen, und darauf solle das Überwiegen derselben in der äußersten Schichte beruhen. Man könnte diese Theorie als eine rein „mechanische" bezeichnen.

Überdies schlägt jedoch Perrin (loc. cit.) noch eine etwas abweichende Fassung, allerdings in recht unbestimmter Weise vor, welche die große elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeit der H-, OH-Ionen für jene Phänomene verantwortlich macht. Es ist in diesem Zusammenhang meist von einer „Diffusionstheorie" die Rede, ohne daß dieselbe jedoch irgendwo klar auseinandergesetzt wäre, und man meint damit ungefähr jene Theorie, welche Knoblauch zur Erklärung gewisser, beim Kontakt fester Körper beobachteter Elektrisierungseffekte angewendet hat (siehe § 74). Dieselbe erinnert auch an den Mechanismus der Entstehung elektrostatischer Ladungen in Gasen, welche beim Durchströmen von Glas- oder Metallröhren einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt sind.

Gegen beide Erklärungsarten ist vor allem einzuwenden, daß der Parallelismus mit der Wanderungsgeschwindigkeit durchaus nicht allgemein stimmt; so kommt der Unterschied zwischen H-, OH-Ionen (Wanderungsgeschwindigkeiten 318:174) nicht zum Vorschein, auch erwähnt Perrin selbst, daß eine Lösung von LiBr (Wanderungsgeschwindigkeiten 33:67) sich unerwarteterweise gar nicht elektrosmotisch wirksam erwies. Dagegen ist nicht recht ersichtlich, wie sich gemäß dieser Theorie die enormen individuellen Unterschiede verschiedener Ionenarten (§ 54) erklären sollten.

Der mechanischen Theorie gemäß könnte die Dicke der Doppelschichte nur die Größenordnung der Atomradien besitzen, was aus anderen Gründen (§ 25) nicht sehr wahrscheinlich ist.

Sie ist aber wenigstens klar verständlich, was man von der Diffusionstheorie — in ihrer Anwendung auf die elektrosmotischen Doppelschichten — nicht sagen kann. Im Falle eines stationären Geschwindigkeitszustandes können doch die Unterschiede der Diffusions- bzw. elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit keine Potentialdifferenz hervorrufen, da in jeder Richtung gleich viel Ionen jeder Art hin- und zurückwandern müssen. Der Vergleich mit der in Gasen beobachteten Ionenadsorption und Ionendiffusion ist nicht zutreffend, denn im letzteren handelt es sich um keine Gleichgewichtszustände. Es wird dort im Innern des Gases durch eine äußere Energiequelle eine bestimmte Anzahl von Ionen neu erzeugt, und diejenigen, welche an die Wand stoßen, bleiben an derselben ein für allemal haften.

§ 69. Osmotische Theorie, Billiters absoluter Nullpunkt des Potentials. Wenden wir uns nun zur „osmotischen" Theorie. Die bekannte Theorie Nernsts hat das Wesen der Potentialsprünge zwischen Metall und Elektrolyt sowie zwischen verschiedenen Elektrolyten klar gelegt, und in Weiterbildung derselben hat eine bemerkenswerte Arbeit von Haber u. Klemensiewicz[3]) uns in die elektromotorischen Kräfte Einsicht gewährt, welche allgemein an den Grenzen verschiedener elektrolytischer Phasen bestehen.

---

[1]) Vgl. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 28. 326. 1909. Siehe auch § 72.
[2]) J. Perrin, Journ. chim. phys. 2. 635. 1904.
[3]) F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Ztschr. f. phys. Chem. 67. 385. 1909.



Es war naheliegend, die durch NERNSTS osmotische Theorie definierten elektromotorischen Kräfte mit dem Potentialsprung der Doppelschichte zu identifizieren und die theoretischen Werte mit den Ergebnissen elektrosmotischer Versuche zu vergleichen.

Von diesem Standpunkte aus läßt sich der den Arbeiten BILLITERS[1]) zugrunde liegende Gedanke verstehen, obzwar BILLITERS Auffassungsweise der kataphoretischen Erscheinungen in einigen schon erwähnten Punkten (vgl. § 31) von der hier vertretenen abweicht. BILLITER stellt sich die Aufgabe, mittelst elektrosmotischer Methoden Lösungen aufzusuchen, welche mit dem sie berührenden Metall isoelektrisch sind, um so den absoluten Nullpunkt des Potentials in der Spannungsreihe der Metalle zu bestimmen. Aus seinen Versuchen, bei denen er sich sieben verschiedener Methoden bediente, schloß er, daß nicht der aus HELMHOLTZS Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen abgeleitete Nullpunkt der richtige sei, demzufolge die Kalomeldezinormal-Elektrode ein Potential von — 0,57 Volt hätte, sondern daß derselbe um 0,7 Volt höher liege, so daß das Potential der Kalomel-Elektrode + 0,13 betragen würde.

BILLITERS Arbeiten haben zu einer langen Polemik Anlaß gegeben, es sind sowohl seine Versuche selbst, wie auch die aus denselben gezogenen Folgerungen von verschiedenen Seiten[2]) scharf angegriffen worden, wogegen BILLITER auf seinem Standpunkt beharrte, ohne daß bis heute die Sache vollständig klargelegt wäre. Insbesondere scheint die Allgemeingültigkeit des BILLITERschen Nullpunktes durch MÄKELTS Beobachtungen in Frage gestellt, denen zufolge für die elektrosmotischen Erscheinungen von Silber-Salzlösungen an Silber nicht das hauptsächlich vom Gehalt an Silberionen abhängige Potential der Lösung maßgebend ist, sondern (im Einklang mit PERRIN) geringe Zusätze von H und OH-Ionen von ausschlaggebender Bedeutung sind.

§ 70. Unterschied des elektrosmotischen und des Nernstschen Potentialsprunges. Auf jeden Fall muß man wohl FREUNDLICH darin Recht geben,[3]) daß es von vornherein gar nicht nötig ist, den NERNSTschen Potentialsprung mit der in den elektrosmotischen Erscheinungen wirksamen Doppelschicht zu identifizieren. Es wurde schon im § 31 bemerkt, daß in den elektrosmotischen Erscheinungen als $(\varphi_i - \varphi_a)$ nur derjenige Teil der gesamten Potentialdifferenz wirksam ist, welcher auf die Distanz zwischen der ruhenden, der Wand anhaftenden Flüssigkeitsschicht und dem Innern der Flüssigkeit entfällt.

Darauf weist insbesondere auch die Größe der „elektrosmotischen" Potentialsprünge hin, welche einige Hundertstel Volt betragen, im Gegensatz zu den die Größenordnung ganzer oder Zehntel Volt betragenden NERNSTschen Potentialsprüngen.

Diese Überlegungen sind auch geeignet, die Resultate zu erklären, welche CAMERON und ÖTTINGER in ihrer § 53 erwähnten Arbeit erhalten haben. Es ist dies ein interessanter Versuch einer quantitativen Vergleichung der zwei Potentialsprünge, oder eigentlich: einer durch Zusatz von Säuren oder Basen hervorgebrachten Änderung derselben, welcher auch den anderen Arbeiten gegenüber den Vorteil besitzt, daß er tatsächlich mit einer nichtleitenden Wand, nämlich Glas, angestellt ist, und hierbei die Berechtigung der HELMHOLTZschen Formeln außer Zweifel steht.

Da sich nämlich, den Versuchen von HABER und KLEMENSIEWICZ gemäß, Glas verhält wie eine Wasserstoff- (resp. OH-) Elektrode konstanter Konzentration, findet man aus den bekannten NERNSTschen Formeln leicht, daß die osmotische

---

[1]) J. BILLITER, l. c. § 60.

[2]) W. R. WHITNEY u. E. C. BLAKE, Journ. Am. Chem. Soc. **26.** 1339. 1904. — H. M. GOODWIN u. R. B. SOSMAN, Phys. Rev. **21.** 129. 1905. — W. PALMAER, Ztschr. phys. Chemie **59.** 166. 1907. — H. FREUNDLICH u. E. MÄKELT, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 161. 1909. — E. MÄKELT, Dissert. Leipzig 1909.

[3]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie 1909. p. 244. — H. FREUNDLICH u. E. MÄKELT, l. c.

Potentialdifferenz Glas—Lösung um 0,43 Volt abnimmt, wenn man von einer $^1/_{2000}$ normalen Alkalilösung zu einer $^1/_{2000}$ normalen Säurelösung übergeht. Die Strömungsstrom-Messungen gaben jedoch tatsächlich nur eine Abnahme von ca. 0,015 Volt. Das ist nicht verwunderlich, wenn bei letzteren nur ein Teil der gesamten Potentialdifferenz aktiv ist. Im Gegensatz hierzu würde bei den kapillarelektrischen Versuchen, wo es sich um Dehnungen der Grenzschichten zweier angrenzender Flüssigkeiten handelt, die gesamte Potentialdifferenz zwischen denselben in Aktion treten.[1])

Noch krasser tritt die Unvereinbarkeit der Nernst-Haberschen osmotischen Theorie mit der Elektrosmose in den im § 62 erwähnten Messungen von R. Ellis zutage, welche sich auf das Verhalten von Glas gegen saure und alkalische Lösungen von größerer Konzentration beziehen. Die Abnahme der Potentialdifferenz mit Zunahme der Konzentration sowie die Kleinheit der erhaltenen Zahlen beweisen, daß hier eine ganz andere Potentialdifferenz ins Spiel kommt als der Nernstsche Potentialsprung.

Dasselbe gilt von den Messungen von Riéty und Elissafoff (§ 53, 54).

§ 71. Freundlichs Adsorptionstheorie. Die Frage, woher die bei den elektrosmotischen Erscheinungen wirksame Potentialdifferenz stamme, hat Freundlich dahin beantwortet,[2]) daß sie auf Adsorptionserscheinungen der Ionen in den der Oberfläche oder den Wänden benachbarten Schichten der Flüssigkeit beruhe. Sobald Ungleichheiten in den Adsorptionskoeffizienten der verschiedenen Ionen existieren, müssen die dadurch verursachten Ungleichförmigkeiten der Verteilung derselben das Auftreten derartiger Potentialdifferenzen veranlassen.

Demnach hätte man sich vorzustellen, daß der Nernstsche und der Adsorptions-Potentialsprung zwei voneinander fast unabhängige, übereinander superponierte Erscheinungen sind. Ersterer wäre unmittelbar an der Grenzfläche der beiden Medien lokalisiert, und die entgegengesetzt geladenen Schichten würden so fest aneinander haften, daß eine Verschiebung nicht in Betracht kommt; letzterer würde sich in eine Schichte von größerer Dicke erstrecken, deren einzelne Teile gemäß den hydrodynamischen Gleichungen zäher Flüssigkeiten gegeneinander verschiebbar sind.

Dieser Adsorptionstheorie gemäß erklärt sich also die bevorzugte Rolle der H, OH-Ionen dadurch, daß dieselben im Gegensatz zu den Salzen stark adsorbiert werden. Ist z. B. die einen indifferenten festen Stoff berührende Lösung schwach sauer, so werden sich die H-Ionen in der benetzenden Flüssigkeitsschicht anreichern: die Wand wird positiv gegen die Flüssigkeit erscheinen. In alkalischer Lösung tritt das Umgekehrte ein.

Tatsächlich weisen auch andere Erscheinungen auf die größere Adsorbierbarkeit dieser Ionen hin, auch erklärt sich leicht der von Perrin konstatierte Einfluß zugesetzter Anionen und Kationen, ebenso wie die Gestalt der Konzentrationsfunktion. Geringe Zusätze bringen nämlich die größte Änderung im Potentialwert hervor, wenn der Neutralpunkt eben überschritten wird; ebenso charakterisiert die Adsorption das Merkmal, daß die Verdichtung an der Oberfläche (im Verhältnis zur Konzentration im Innern) am größten ist für die verdünntesten Lösungen. Auch das bei Kolloiden wahrgenommene Mitreißen der fällenden Ionen[3]) spricht sehr für diese Theorie.

---

[1]) Auch bei festen Körpern kann es bei elastischen Deformationen zu einer Dehnung der Oberfläche kommen; ist der Körper von einem Elektrolyten umgeben, so ruft dies eigentümliche elektrische Wirkungen hervor. Vgl. Krouchkoll, Ann. chim. phys. **17.** 129. 1889; E. Guillaume, C. R. **147.** 53. 1908; J. Perrin, ebd. p. 55.

[2]) H. Freundlich u. E. Mäkelt, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 161, 1909. — H. Freundlich, Kapillarchemie 1909. p. 244ff.

[3]) Und zwar werden verschiedene Ionen in annähernd äquivalenten Mengen mitgerissen: H. Picton u. S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. **67.** 63. 1895. — W. R. Whitney u. E. J. Ober, Ztschr. phys. Chem. **39.** 630. 1902. — H. Freundlich, Koll. Ztschr. **1.** 321. 1907.

Allerdings findet es Freundlich[1]) später für nötig, die obige Theorie einigermaßen zu modifizieren. Auf Grund der von Elissafoff ausgeführten Versuche (§ 54) bemerkt er, daß weder Perrins Theorie zu halten ist, welche alles auf die Beweglichkeit der H- und OH-Ionen zurückführt, noch Habers osmotische Theorie, noch Freundlichs Adsorptionstheorie in ihrer ursprünglichen Gestalt. Wäre nämlich die oben gegebene Erklärung der Doppelschicht durch verschiedene Adsorption der Ionen richtig, so müßten die stark adsorbierbaren Anionen organischer Säuren eine negative Aufladung der Wand begünstigen (wie die Alkalien), was sich nicht bestätigt. Die Verfasser schließen, daß die elektrischen Eigenschaften der Wand eine eigene, von der Art des Materials abhängende Ursache haben, und daß die Adsorption nur mittelbar, durch Änderung der Konzentration des (ganzen) Salzes an der Wand, ins Spiel tritt.

Die Adsorptionstheorie hat gewiß viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn es ist ja von vornherein klar, daß die gerade in den Grenzschichten sich abspielenden Adsorptionsvorgänge für die elektrosmotischen Erscheinungen von maßgebender Bedeutung sein müssen, wenngleich sie noch keine endgültige Erklärung bildet, da eben der Mechanismus der Adsorption selber noch nicht genügend klargelegt ist.

Die Erkenntnis des Zusammenhanges dieser beiden Gruppen von Erscheinungen ist jedenfalls von großem Werte, wenn auch die Aufgabe noch zu lösen bleibt, eine klare theoretische Begründung des empirischen, auf die Adsorption bezüglichen Materials zu geben. Die eigentliche Ursache der elektrischen Doppelschicht würde allerdings durch die „modifizierte" Adsorptionstheorie nicht erklärt werden, und wir müssen gestehen, daß wir heute von einem wahren Verständnis des Mechanismus dieser Erscheinungen noch weit entfernt sind.[2])

E. Rückblick auf die Doppelschicht-Theorie.

§ 72. Mängel der Theorie Helmholtz, Ionentheorie. Nach dem im letzten Abschnitt Gesagten erscheint es wohl sicher, daß eine vollständige Theorie der elektrosmotischen Erscheinungen, welche dem Einfluß der physikalischen und chemischen Faktoren Rechnung tragen würde, sich erst auf Grund eingehender Kenntnis der Adsorptionserscheinungen entwickeln lassen wird; dabei werden die Rechnungen eine grundsätzliche Abänderung im Sinne der Ionentheorie erfordern. Die kontinuierlich verlaufende Doppelschicht bildet ja nur einen makroskopischen Begriff, der sich bei mikroskopischer Betrachtung in eine Anhäufung diskreter Ionen auflösen muß.

Die Helmholtzsche Theorie ist also nur als eine provisorische, die formalen Gesetze allerdings vortrefflich erklärende Theorie anzusehen; sie bedarf der weiteren Ausbildung durch Berücksichtigung des Mechanismus der elektrischen Erscheinungen, d. i. der elektrolytischen Wanderung und der Verteilungsgesetze der Ionen.[3])

Hierdurch wird einerseits die in die Helmholtzsche Theorie als rein empirische Größe eingehende Potentialdifferenz der Doppelschicht in ihrer Abhängigkeit von den maßgebenden chemischen Faktoren dargestellt werden, andererseits werden die

[1]) H. Freundlich und G. v. Elissafoff, Ztschr. f. phys. Chem. **79.** 407. 1912.

[2]) Ionen, welche sich in der Nähe der Grenzfläche zweier Dielektrika befinden, müssen gewissen elektrostatischen Anziehungskräften ausgesetzt sein, die vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten abhängen. Vielleicht könnte dies einen Anknüpfungspunkt an die Coehnsche Regel geben. Siehe auch W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13.** 532. 1894. Auch sei auf eine interessante theoretische Arbeit von L. Gouy, Bull. Soc. Franc. Phys. 1910. p. 148, über Ionenverteilung in der Nähe einer statisch geladenen Oberfläche eines Elektrolyten hingewiesen. Einen anderen Weg zu einer formalen Theorie kann Nernsts Hypothese von der Existenz eines spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen bilden: W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **9.** 139. 1892. Siehe auch die im § 55 erwähnten theoretischen Spekulationen Grumbachs (Journ. d. phys. **2.** 283, 385. 1912).

[3]) Siehe auch den Nachtrag zu § 37.





theoretischen Formeln in einem wesentlichen Punkte ergänzt werden. Helmholtzs Berechnungsweise setzt nämlich eine überall konstante Ohmsche Leitfähigkeit des flüssigen Mediums voraus. Sie ist also wohl auf Wasser und elektrolytische Lösungen anwendbar, aber nur in Fällen, wo keine merklichen Konzentrationsunterschiede auftreten, dagegen ist ihre Anwendung auf isolierende Dielektrika, wie Benzol, Hexan usw., in welchen Erscheinungen des Sättigungsstromes auftreten, nur in sehr beschränktem Maße gestattet. Im Falle von Kapillarröhren bleibt sie noch teilweise gültig, aber bei ungleichförmiger Stromverteilung, wie z. B. bei Kataphorese, müssen die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz die Erscheinungen ganz bedeutend modifizieren.

Unter anderen hat Warburg[1]) darauf hingewiesen, daß schlechtleitende dielektrische Flüssigkeiten infolge von Ungleichförmigkeiten der Leitfähigkeit mechanischen Volumkräften ausgesetzt sind, welche die Entstehung von Strömungen veranlassen können.

Grundsätzliche Verschiedenheiten des Mechanismus der Elektrizitätsleitung bedingen auch den tiefgreifenden Unterschied zwischen elektrosmotischen Erscheinungen in (elektrolytischen) Flüssigkeiten und gewissen in Gasen sich abspielenden Vorgängen, welche auf den ersten Blick eine gewisse oberflächliche Ähnlichkeit aufweisen, wie z. B. die Entfernung von Rauch, Nebelteilchen aus Luft mittels eines elektrischen Feldes, die Elektrisierung von ionisierter Luft beim Durchströmen von Röhren u. dergl.

F. Zusammenhang mit der Reibungselektrizität fester Körper.

§ 73. Ähnlichkeiten und Unterschiede des Mechanismus der Stromerzeugung. Es hat schon Helmholtz[2]) in seiner für die Elektrosmose grundlegenden Abhandlung „Über elektrische Grenzschichten" den Gedanken ausgesprochen, daß die Elektrizitätserregung durch Reibung fester Körper nahe verwandt ist mit der Erzeugung der Strömungsströme. Dieser Gedanke hat allgemeine Zustimmung gefunden, da so erstere, noch immer so dunkle Erscheinung auf ein klar erkanntes, quantitativ verfolgbares Phänomen zurückgeführt würde, und seitdem bezeichnen manche Autoren die elektrosmotischen Erscheinungen geradezu als „reibungselektrische".

Der Mechanismus beider Arten von Erscheinungen weist jedoch ganz charakteristische Unterschiede auf, welche bei dieser Gelegenheit hervorgehoben seien:

1. Bei den Strömungsströmen bleiben Flüssigkeit und feste Körper in dauerndem Kontakt; es entstehen Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen Teilen der Flüssigkeit. Für die Reibungselektrisierung fester Körper ist es wesentlich, daß die aneinander geriebenen Körper, oder wenigstens die betreffenden Teile der Oberflächen derselben wieder voneinander entfernt werden; dabei werden auf den beiden getrennten Körpern entgegengesetzte Ladungen frei. Die Strömungsströme hängen wesentlich zusammen mit Verschiebung der oberflächlichen Flüssigkeitsschichten in tangentialer Richtung; die geweckte elektromotorische Kraft ist proportional der Strömungsgeschwindigkeit. Bei der Reibungselektrisierung scheint die mechanische Reibung eine untergeordnete Rolle zu spielen und es scheint der Kontakt der Körper das Maßgebende zu sein; die erhaltenen Potentialdifferenzen sind nach Peclet von der Reibungsgeschwindigkeit unabhängig.

Daß es auf den Kontakt ankommt, zeigt sich insbesondere deutlich bei Versuchen, bei denen feste Körper in Flüssigkeiten eingetaucht werden und nach dem Herausziehen, falls sie nicht benetzt werden, elektrische Ladungen tragen. An

[1]) E. Warburg, Wied. Ann. 54. 398. 1895.
[2]) H. v. Helmholtz, l. c. § 10.



Quecksilber sind solche Erscheinungen schon seit langem bekannt (vgl. z. B. WIEDEMANN, Elektrizität I, p. 907); ähnliche Beobachtungen quantitativer Art hat neuerdings CHRISTIANSEN mit Benutzung verschiedener Flüssigkeiten resp. wässeriger Lösungen angestellt.[1]) Er verfuhr dabei in der Weise, daß er die Flüssigkeit in ein (eventuell mit Wachs, Harz, Paraffin u. dergl. ausgekleidetes) Glasrohr einsaugte und dann wieder austrieb. Die dabei entstehende Ladung gab sich am Ausschlag eines Elektrometers zu erkennen, welches mit einem die Glasröhre umhüllenden Stanniolstreifen verbunden war.

2. Bei der Reibung fester Körper kommen drei Medien in Betracht, und es ist wahrscheinlich, daß das bei dem Vorgange anwesende Gas auch eine gewisse Rolle spielt. Direkte Beweise sind wohl kaum vorhanden, aber der von LENARD, J. J. THOMSON u. a. konstatierte Einfluß der Gasatmosphäre auf die einigermaßen verwandten Erscheinungen der Wasserfallelektrizität (siehe Bd. I Abschnitt IIIc) läßt auch hier eine analoge Wirkung erwarten. Dies bedingt naturgemäß eine bedeutende Komplikation.

Der Mechanismus beider Arten von Phänomenen ist also grundsätzlich verschieden, wenn auch eine gemeinsame Grundlage im Bestehen der elektrischen Doppelschichten an den Grenzflächen der Dielektrika gegeben ist.

§ 74. Analogien in der Abhängigkeit von der chemischen Natur der Stoffe. Die Verwandtschaft der Reibungselektrisierung mit den elektrosmotischen Erscheinungen gibt sich auch in der Abhängigkeit derselben von der Natur der in Betracht kommenden Stoffe zu erkennen.

Von der COEHNschen Regel und den vom Urheber derselben als Stütze herangezogenen Spannungsreihen fester Dielektrika war schon im § 45 die Rede.

HESEHUS[2]) nimmt diese Regel als richtig an und bringt sie in Verbindung mit Beobachtungen von GEORGIEWSKI, denen zufolge sich beim Kontakt chemisch gleichartiger Körper der dichtere (somit größere Dielektrizitätskonstante besitzende) positiv laden würde; die Spannungsreihe der festen Dielektrika würde übrigens nach HESEHUS' Ansicht mit der Reihe der Härtegrade übereinstimmen. Er sucht diese Regeln auch durch eine auf die Elektronentheorie gestützte Erklärungsweise zu stützen, welche jedoch viel Hypothetisches enthält.

An PERRINs elektrosmotische Untersuchungen erinnern die Resultate einer Arbeit von KNOBLAUCH,[3]) die den großen Einfluß saurer oder alkalischer Reaktion der in Berührung kommenden festen Körper dargetan haben. Dieser Verfasser streute verschiedene Substanzen (75 Stoffe) in Pulverform auf feste Platten (Platin, Glas, Schwefel, Paraffin) und untersuchte die nach Abklopfen des Pulvers auf der Platte verbleibende Ladung. Demgemäß laden sich alkalisch reagierende Stoffe (wie Glas) mit Vorliebe positiv, sauer reagierende Stoffe (wie Schwefel) negativ, neutrale Stoffe (Platin, Paraffin) werden positiv durch Kontakt mit organischen Säuren, negativ durch basische Farbstoffe, welch letztere überhaupt hervorragend befähigt sind, negative Ladungen zu erzeugen.

KNOBLAUCH erinnert behufs Erklärung dieser Erscheinungen an die von vielen Beobachtern nachgewiesene Existenz einer Wasserhaut auf der Oberfläche der festen Körper und versucht den Mechanismus der Elektrisierung auf die Verschiedenheit der Diffusion der H und OH-Ionen zurückzuführen, welche bei Berührung zweier Körper (resp. ihrer Wasserhäute) ins Spiel tritt.

Dagegen beruft sich FREUNDLICH[4]) auf die Analogie mit Adsorptionsvorgängen und mit PERRINs Resultaten. Nach PERRIN würde z. B. eine saure Lösung negativ

---

[1]) C. CHRISTIANSEN, Overs. Dansk. Vid. Selsk. Forh. 1909. p. 581; 1911 p. 238; Ann. d. Phys. **40.** 107 233. 1913.

[2]) N. HESEHUS, Journ. russ. phys. Ges. **33.** 1, 48, 77. 1901; **34.** 1, 15, 25. 1902; **35.** 478, 482, 575. 1903; **37.** 29. 1905; **42.** 367. 1910.

[3]) O. KNOBLAUCH, Ztschr. f. phys. Chem. **39.** 225. 1902.

[4]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie 1909. p. 264.



werden gegenüber einer neutralen Wand; ebenso wird hier ein mit saurer Wasserhaut bedeckter Körper negativ gegen einen neutralen Körper; letzterer wird positiv durch Kontakt mit Säuren.

Interessante Parallelvergleiche mit Perrins, Riétys, Elissafoffs und Ridsdale Ellis' Versuchen über den Einfluß von Säure- oder Alkali-Zusatz auf die Größe der Doppelschicht-Potentiale geben auch Christiansens oben erwähnte Versuche über Elektrisierung von Isolatoren durch Berührung mit Flüssigkeiten. Dieselben zeigten, daß Paraffin, Wachs, Ceresin, Pech, Harz, Schellack, Spermazet, Kampher nach Berührung mit reinem Wasser (ebenso auch mit Quecksilber) negative Ladung besitzen; ferner, daß die Ladung bei Säurezusatz abnimmt,[1]) in ca. 0,001 norm. Lösungen von HCl, HNO_3 verschwindet, für größere Konzentrationen positiv wird, bei ca. 0,01 Normalität ein positives Maximum erreicht und dann bei noch stärkerer Konzentration wieder abnimmt. Verschiedene Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH) erweisen sich dabei ganz gleichwertig, wenn sie in Konzentration von gleicher Leitfähigkeit angewandt wurden. Salze verminderten ebenfalls die negative Ladung, aber viel schwächer als Säuren; Lösungen von Zucker oder Glyzerin verhielten sich nur wenig verschieden von reinem Wasser. Basen lassen sich nicht in analoger Weise untersuchen, da sie die Körper benetzen. Aus alledem scheint hervorzugehen, daß es sich um Wirkungen der H-Ionen handelt, welche sich hier in ganz ähnlicher Weise äußern wie in den elektrosmotischen Erscheinungen.

Christiansen führte auch eine Versuchsreihe aus,[2]) in welcher Wasser (mit verschiedenen Zusätzen), durch einen Luftstrom zerstäubt, in ein Rohr aus Glas, Elfenbein, Platin gespritzt wurde; dabei wurde die Elektrizitätsentwicklung an der Innenfläche jenes Rohres, wo die Tröpfchen sich sammeln, gemessen und es stellten sich von den früheren etwas abweichende Resultate heraus. Doch ist es nicht leicht, diese Versuche zu deuten, da hierin wohl sicher infolge des Zerspritzens der Tröpfchen außer der Doppelschicht Flüssigkeit—Wand auch die Doppelschicht Flüssigkeit—Luft eine Rolle spielt. Diese Versuche gehören somit überhaupt in das Kapitel der kapillarelektrischen Erscheinungen und reihen sich hier unmittelbar den Versuchen über Wasserfallelektrizität u. dergl. an. Siehe diesbezüglich: Band I, IIIc.

Das gemeinsame Band aller dieser verschiedenartigen Erscheinungen [Elektrosmose, Kontakt- und Reibungselektrisierung, kapillarelektrische Phänomene] ist jedenfalls das Bestehen der Doppelschichten an den Grenzflächen sich berührender Medien, sowie die Bedeutung der Adsorptionsvorgänge für dieselben. Unter ihnen allen zeichnen sich doch noch die elektrosmotischen Erscheinungen durch den am wenigsten komplizierten und am ehesten theoretisch zugänglichen Mechanismus aus, und es ist wohl von hier aus Aufklärung für die anderen Gebiete zu erhoffen. Wie aus unserer Übersicht hervorgeht, fehlt es aber noch sehr an systematischem, genau definiertem Versuchsmaterial.

---

[1]) In einigen Fällen wurde bei ca. 10^{-5} Normalität ein negatives Maximum konstatiert.
[2]) C. Christiansen, Overs. Dansk. Vid. Selsk. Forh. 1911. p. 209.

[Abschluß des Manuskriptes: März 1912; Nachträge bis Ende 1913.]

Wärmeerzeugung des elektrischen Stromes.

Von O. LUMMER, Breslau.

(Die Literatur ist im allgemeinen bis 1913 berücksichtigt.)

A. Experimentelles und Theoretisches über das Joulesche Gesetz.

§ 1. Elektrische Energie und Energieprinzip. Um auf einem isolierten Konduktor eine elektrische Ladung aufzuhäufen, muß Arbeit gegen die elektrischen Kräfte geleistet werden. Ändert sich die Verteilung der Elektrizität in einem Körper oder die auf ihm befindliche elektrische Energie, so wird dabei ebenfalls Arbeit geleistet, welche gleich ist der Änderung der elektrischen Energie oder wie man früher zu sagen pflegte, des „Potentials der Elektrizität auf sich selbst". Gemäß dem Energieprinzip muß die eingetretene Änderung der elektrischen Energie bzw. des Arbeitsquantums wieder in gleicher Menge von anderer Energieform zum Vorschein kommen. Wird keine andere Wirkung ausgeübt, so setzt sich jene Arbeit in eine äquivalente Wärmemenge um. Die quantitative Beziehung zwischen der verschwundenen elektrischen Energie und der ihr äquivalenten Wärmemenge (z. B. erzeugt im Schließungskreise einer galvanischen Batterie) wird durch das JOULEsche Gesetz (§ 3) geregelt. Derartige Änderungen der elektrischen Energie finden sowohl statt, wenn ein elektrisch geladener Konduktor durch einen Leitungsdraht zur Erde entladen wird oder mit einem zweiten, nicht elektrischen oder auf einem anderen Potential befindlichen Körper verbunden wird, als auch wenn eine dauernde Bewegung der Elektrizität in einem Leiter durch eine konstante Potentialdifferenz, wie beim galvanischen Strome, erzeugt wird.

§ 2. Thermische Wirkungen bei Entladung von Kondensatoren. Noch ehe am galvanischen Strom das JOULEsche Gesetz experimentell aufgefunden war, sind Beobachtungen bei der Entladung von Kondensatoren angestellt worden, deren Resultate mit dem JOULEschen Gesetze gut übereinstimmen.

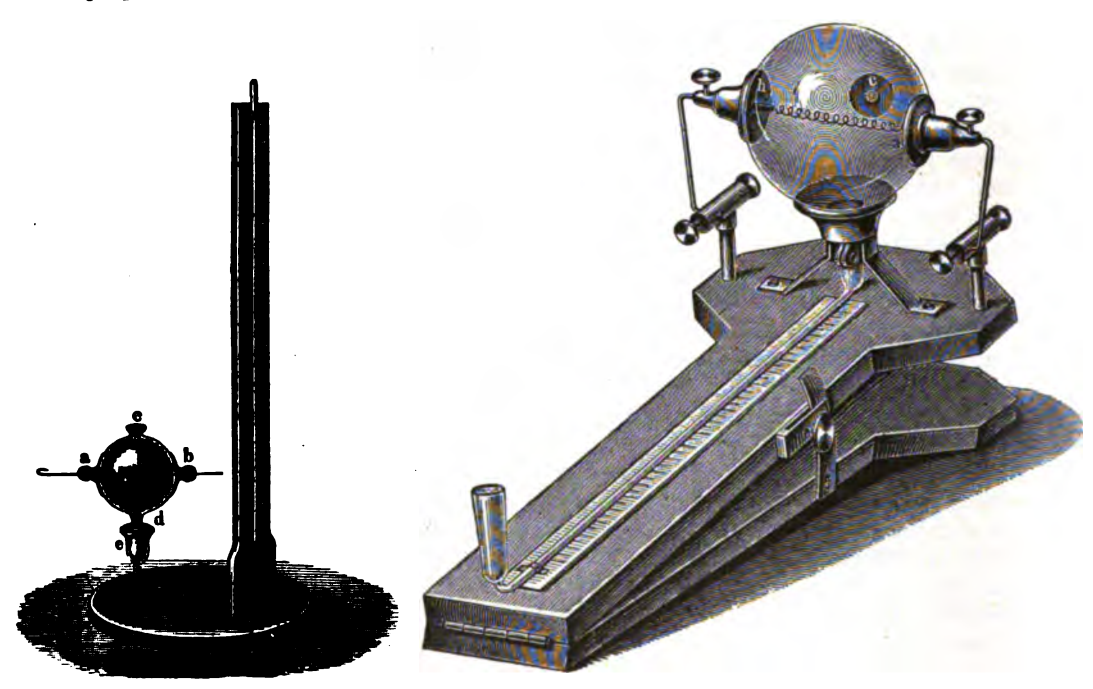
Die ersten Messungen über die bei der Entladung eines Kondensators in der Leitung entwickelte Wärmemenge sind im Jahre 1826 von SNOW HARRIS[1]) ausgeführt worden. Er bediente sich eines Luftthermometers (Fig. 276), in dessen Kugel der zu untersuchende Schließungsdraht zwischen Messingkugeln *a* und *b* gespannt war. Wurde die Entladung einer Batterie von Leidener Flaschen durch diesen Draht geschickt, so erwärmte er sich und die Flüssigkeit stieg im kommunizierenden vertikalen Schenkel des Luftthermometers. HARRIS fand, daß bei Entladung der gleichen Batterie die Erwärmung vom Querschnitt des Drahtes unabhängig war. Bei gleichdicken Drähten von verschiedenen Metallen und Legierungen war die Erwärmung verschieden groß und zwar bei den Legierungen häufig größer als bei jedem ihrer Bestandteile, woraus HARRIS bereits schloß, daß die Legierungen oft schlechter leiten als die Bestandteile. Auch konnte HARRIS[2]) zeigen, daß die Wirkungen der „elektrischen Explosion" auf den Draht bzw. die Erwärmungen proportional dem Quadrat der entladenen Elektrizitätsmenge sind.

Ebenfalls vor Bekanntwerden des JOULEschen Gesetzes hat P. RIESS[3]) in den Jahren 1837 und 1838 ausführliche und exakte Versuche über die Wärme-

[1]) SNOW HARRIS, Phil. Trans. **157**. 18. 1827.
[2]) SNOW HARRIS, Transact. Plymouth Institution 1830. p. 45f. und Philos. Trans. **124**. 227. 1834.
[3]) P. RIESS, Pogg. Ann. **40**. 335. 1837 u. **43**. 49. 1838.



entwicklung bei Entladung einer Batterie ausgeführt. Er bediente sich dabei des nach ihm benannten, in Fig. 277 abgebildeten Luftthermometers, dessen Empfindlichkeit durch die schiefe Lage des mit Wasser oder Alkohol gefüllten Steigrohres (etwa 6° bis 7°) gesteigert ist und dessen Kugel durch eine übergestülpte Hülle (ein mit Stanniol beklebter Kasten) vor äußeren Wärmeeinflüssen geschützt war. Es ist wichtig, daß während des Versuchs die durch den erhitzten Draht an die Luft abgegebene Wärme nicht an die Kugel und die sonstige Umgebung abgegeben wird, sondern voll zur Ausdehnung der Luft in der Kugel verwandt wird. Bei dem relativ großen Volumen der Kugel kann man annehmen, daß die Temperaturerhöhung der Luft im Thermometer dem Sinken der Flüssigkeitssäule im Rohre proportional ist.



Figur 276. Figur 277.

Riess erhielt im wesentlichen als Ergebnis seiner Versuche, bei denen die Arbeit der elektrischen Entladung allein in Wärmeproduktion bestand, die folgende empirische Formel für die Temperaturerhöhung ϑ (bzw. die Senkung des Fadens im Kapillarrohr):

$$\vartheta = \text{const.}\ \frac{e^2}{F} \cdot \frac{1}{a + b \cdot \frac{l\beta}{q}}, \tag{1}$$

wo e die der Batterie zugeführte Elektrizitätsmenge (gemessen durch die Lanesche Meßflasche), F die Oberfläche der Belegungen, l die Länge und q der Querschnitt des jeweiligen Drahtes, β eine von der Natur des Drahtes abhängige Konstante und a und b konstante Größen bedeuten.

Obige Formel zeigt also, daß bei ein und demselben Draht die Temperaturerhöhung bzw. die erzeugte Wärmemenge proportional dem Quadrat der entladenen Elektrizitätsmenge (e) und umgekehrt proportional der Oberfläche (F) der Belegungen ist. Für verschieden lange Drähte derselben Substanz und vom gleichen Durchmesser ist e, F, β und q als konstant anzusehen, so daß die Beziehung gelten muß:

$$\vartheta = \text{konst.} \frac{1}{a + b' l}, \tag{2}$$

wo $b' = b \cdot \beta / q$ gesetzt ist.

Sehr interessant sind die Versuche mit Drähten von gleichen Dimensionen, aber aus verschiedenem Material. Aus ihnen berechnete RIESS, welches die Länge eines Platindrahtes vom Querschnitt des Drahtes im Luftthermometer sein müßte, um die gleiche Verminderung der Erwärmung im Thermometer zu bewirken. So ergaben sich die in der Tabelle 1 angeführten „spezifischen Verzögerungswerte" β der untersuchten Metalle. Die zweite Vertikalreihe enthält die mit einer Konstanten multiplizierten Werte $1/\beta$ und die dritte Reihe die durch spätere galvanische Bestimmungen gefundenen „spezifischen Leitfähigkeiten" λ der gleichen Metalle nach MATTHIESSEN, wobei der Wert für Silber gleich 100 gesetzt ist.

Tabelle 1.

Metall	β	const $1/\beta$	λ
Silber	0,104	100	100
Kupfer	0,155	66,7	72—77
Gold	0,175	59,0	55,2
Messing	0,560	18,6	21,7
Eisen	0,879	12,0	14,4
Platin	1,000	10,4	10,5
Zinn	1,053	10,0	11,4
Blei	1,503	7,0	7,5

In Anbetracht dessen, daß die Leitfähigkeit der Metalle stark von kleinen Verunreinigungen abhängt, muß man sagen, daß die Übereinstimmung eine überraschende ist, ein Beweis für die Genauigkeit der RIESSschen Versuche. Die „spezifischen Verzögerungswerte" β sind danach direkt proportional den „spezifischen Widerständen" der Metalle.

RIESS findet ferner, daß durch Vertauschen zweier hintereinander geschalteter Drähte (Platin und ein beliebiges anderes Metall), von denen bald der eine bald der andere im Luftthermometer sich befand, die im Drahte erzeugte Wärmemenge

$$Q = b \frac{l \cdot \beta}{q}, \tag{3}$$

d. h. also proportional dem Widerstande $l \cdot \beta / q$ ist.

Bezeichnet man hiernach den Verzögerungswert der in die Schließung eingeschalteten Drähte mit $r = l \cdot \beta / q$, so läßt sich die Wärmemenge, welche in jedem einzelnen Draht vom Verzögerungswert r_n erzeugt wird, durch die Formel darstellen:

$$\vartheta = \text{const.} \frac{e^2}{F} \cdot \frac{r_n}{\Sigma r}, \tag{4}$$

wo Σr die Summe der Verzögerungswerte aller hintereinander geschalteter Drähte bezeichnet.

RIESS hat auch die Wärmeentwicklung in parallel geschalteten Zweigen gemessen und gefunden, daß ihre Summe gleich ist der in der Hauptleitung gemessenen Wärme. Seine Versuche stimmen bei Benutzung kurzer und vor allem induktionsfreier Schließungsdrähte auch mit den Gesetzen der Stromverzweigung überein.

Außer im Meßdraht des Luftthermometers werden bei der Entladung auch noch Arbeitsleistungen geliefert in den Belegungen, im Dielektrikum, im Funken des Ausladers usw. Man kann sich alle Körper durch einen Draht ersetzt denken,

in welchem durch die Entladung gerade jene Wärmemengen mit Hinzufügung der in Wärmemengen ausgedrückten sonstigen Arbeitsleistungen in der Schließung erzeugt würden. Gelten für diesen Teil der Leitung dieselben Gesetze wie für den anderen Schließungsbogen, so wäre die gesamte in der Schließung erzeugte Wärme bzw. die in Wärmeeinheiten ausgedrückte Arbeit:

$$Q = \text{const.}\ \frac{e^2}{F} \cdot \tag{5}$$

Die ganze Arbeitsleistung ist also von der Natur des Schließungskreises unabhängig.[1])

Die Abhängigkeit der Erwärmung von der Art des Dielektrikums und dem Abstand der Belegungen (Franklinsche Tafeln) ist von Schwedoff[2]) geprüft worden. Bei zwei gleichgroßen kreisförmig belegten Hartgummikondensatoren verhielten sich die Abstände der Belegungen wie 2,85 mm zu 1,55 mm, so daß ihr Verhältnis 1,84 war. Die Erwärmungen im gleichen Draht für relativ schwache Ladung verhielten sich wie 1,77 zu 1. Da die Schlagweiten bzw. 6,4 und 2,3 betrugen, so standen die in den Funken erzeugten Wärmemengen im Verhältnis $(6{,}4/2{,}3)^{1/2} = 1{,}77$. Die im Schließungskreis erzeugten Wärmemengen sind also den Dicken der isolierenden Schicht bzw. den Abständen der Belegungen direkt proportional.

Bei Hartgummi als Dielektrikum ist die Erwärmung cet. par. mehr als doppelt so groß als bei Glas. Dasselbe gilt für die im Funken erzeugte Wärmemenge.

§ 3. Thermische Wirkungen des galvanischen Stromes im homogenen Teile des Schließungskreises. Joulesches Gesetz. Eine ganz besondere Wichtigkeit beansprucht das Glühen von Drähten und anderen Körpern durch den galvanischen Strom, da dieser Vorgang den elektrischen Glühlampen zugrunde liegt. Solche Glüh- und Schmelzversuche sind in großem Maßstabe schon von Children[3]) im Jahre 1815 ausgeführt worden, welcher z. B. einen $8^1/_2$ Fuß langen und 0,11 Zoll dicken Platindraht bis zur Rotglut erhitzte. Davy[4]) (1821) findet, daß gleichlange und gleichdicke Drähte aus verschiedenem Metall in der folgenden Reihenfolge durch den gleichstarken Strom stärker erhitzt werden: Silber, Kupfer, Blei, Gold, Zink, Zinn, Platin, Palladium, Eisen. Daraus folgt, daß diejenigen Metalle cet. par. am stärksten erhitzt werden, welche dem Strome den größten Widerstand entgegensetzen.

Die genaueren Gesetze über die Abhängigkeit der Erwärmung von der Stromstärke und der Natur der Drähte sind zuerst quantitativ und exakt von Joule[5]) erforscht worden.

Joule wickelte einen Draht spiralig um ein Glasrohr, führte das eine Ende durch letzteres und senkte das Ganze in ein Gefäß mit Wasser, in welches ein Thermometer tauchte. Der Draht wurde in den Stromkreis eingeschaltet, welcher zugleich ein Galvanometer enthielt. Um die Wärmeabgabe nach außen zu verkleinern, war das Kalorimeter von einem Mantel aus Weißblech umgeben. Joule untersuchte so die Wärmeentwicklung in Drähten und in Quecksilberfäden unter Anwendung verschieden starker Ströme und fand das nach ihm benannte Gesetz: Die in den Leitungsdrähten in gleichen Zeiten entwickelten Wärmemengen sind dem Quadrat der Stromstärke und dem Widerstand der eingeschalteten Drähte proportional.

---

[1]) Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. **48.** 298. 1839. Auch Knochenhauer, Pogg. Ann. **62.** 364. 1844 und **64.** 80. 1841 und Helmholtz, „Erhaltung der Kraft" 1847.

[2]) Schwedoff, Pogg. Ann. **135.** 435. 1868.

[3]) Children, Phil. Trans. **2.** 363. 1815; Gilb. Ann. **52.** 353.

[4]) Davy, Phil. Trans. **1.** 7. 1821; Gilb. Ann. **71.** 259.

[5]) Joule, Phil. Magaz. **19.** 260. 1841.

Bedeuten J die Stromstärke, W den Widerstand, l die Länge, q den Querschnitt und w den spezifischen Widerstand des Drahtes, so ist die entwickelte Wärme Q pro Zeiteinheit:

$$Q = \text{const.}\, J^2 \cdot W = \text{const.}\, J^2 \frac{l\,w}{q} \ , \tag{6}$$

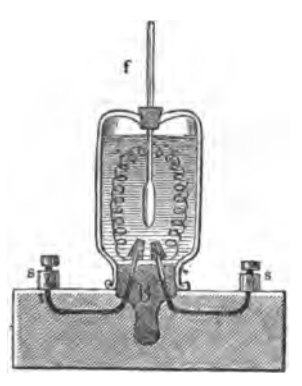
Die in t Sekunden entwickelte Wärmemenge Q_t ist also:

$$Q_t = \text{const.}\, J^2\, W \cdot t \ . \tag{7}$$

Die durch Ströme von gleicher Stärke in Drähten entwickelte Wärmemenge ist also der Drahtlänge (l) und dem spezifischen Widerstande (w) direkt, dem Drahtquerschnitt (q) umgekehrt proportional.

Das JOULEsche Gesetz wurde durch spätere noch genauere Versuche von E. BECQUEREL[1]), LENZ[2]) und BOTTO[3]) bestätigt. Die Verbesserungen bestanden hauptsächlich in der möglichsten Vermeidung des Wärmeverlustes nach außen.

LENZ bediente sich des in Fig. 278 abgebildeten Kalorimeters. Infolge der starken Zuleitungen des Stromes war dafür gesorgt, daß die Wärmeentwicklung fast allein im Kalorimeterdraht stattfand. Durch Anwendung von Alkohol statt Wasser war besser dafür gesorgt, daß der gemessene Strom nur durch den Draht geleitet wurde. Ein zugleich in den Stromkreis eingeschalteter Rheostat diente zur Konstanthaltung des Stromes während des Versuches. Durch beständiges Bewegen des Gefäßes wurde dafür gesorgt, daß die im Drahte entwickelte Wärme dem Alkohol und Thermometer mitgeteilt wurde. Vor jedem Versuche wurde das Kalorimeter um einige Temperaturgrade unter die Temperatur der umgebenden Luft abgekühlt und der Strom so lange hindurchgeleitet, bis das Kalorimeter sich um ebenso viele Grade über die Zimmertemperatur erwärmt hatte. In der folgenden Tabelle 2 (Seite 434) sind für verschiedene Metalldrähte von verschiedenen Dicken deren Widerstände W, die Stromstärken J in willkürlichen Einheiten und die Zeiten t in Minuten angegeben, welche das Kalorimeter um 1° R erwärmten. In der letzten Vertikalreihe ist das Produkt $J^2 \cdot W \cdot t$ gebildet, welches unter diesen Versuchsbedingungen konstant sein muß, falls das JOULEsche Gesetz gilt.



Figur 278.

Wie man sieht, ist das JOULEsche Gesetz mit großer Annäherung verifiziert. Wegen der LENZschen Verdienste um die Prüfung dieses Gesetzes bezeichnet man dasselbe wohl auch als das JOULE-LENZsche Gesetz.

Als Einheit der Stromstärke war ein Strom gewählt worden, der in einer Stunde 41,16 ccm Knallgas bei 0° C und 760 mm Barometerstand entwickelt. Dieser Strom entwickelt in einem Kupferdraht vom Widerstand Eins (der Widerstand eines Kupferdrahtes von 6,358 Fuß Länge und 0,0336 engl. Zoll Durchmesser bei 15° R) in 57,5 Sekunden eine Wärmemenge, welche 1 g Wasser um 1° R erwärmt. Auf die nach dieser Methode bestimmten Werte des mechanischen Wärmeäquivalents kommen wir noch zu sprechen (§ 4).

BOTTO setzt das Gefäß mit dem Hitzdraht in ein Eiskalorimeter und schaltet in den Stromkreis ein Voltameter. Die in gleichen Zeiten geschmolzene Eismenge entsprach gemäß dem JOULEschen Gesetze dem Quadrat der im Voltameter entwickelten Gasmenge und dem jeweiligen Widerstand des Platindrahtes.

---

[1]) E. BECQUEREL, Archives 3. 181. 1843; Ann. chim. et phys. [3] 9. 21. 1843.
[2]) LENZ, Pogg. Ann. 61. 18 1844.
[3]) BOTTO, Arch. de l'Electr. 5. 1845.

Tabelle 2.

Substanz	J	W	t	$J^2 \cdot W \cdot t$
Neusilber I	10,10	35,15	1,350	484,0
"	15,35	35,20	0,571	460,5
"	15,35	36,67	0,529	445,5
"	20,85	35,39	0,300	461,6
Neusilber II	15,35	22,09	0,917	464,9
"	20,85	22,05	0,480	461,1
"	20,85	22,62	0,457	451,4
"	26,71	22,18	0,288	455,7
Neusilber III	26,71	16,76	0,384	459,2
Platin	20,85	18,97	0,556	458,7
"	26,71	19,24	0,324	444,7
Eisen	33,08	9,37	0,437	448,0
Kupfer	26,71	5,22	1,299	484,2
"	33,08	5,22	0,836	477,2
"	40,12	5,23	0,576	484,8
"	40,12	5,38	0,542	469,2

Poggendorff[1]) und Raoult[2]) zeigten, daß die Wärmeentwicklung nicht von der Art der die elektromorische Kraft liefernden Kette abhängt (ob Daniell, Bunsen, Grove usw.), und daß alle Elemente in ein- und demselben Draht die gleiche Wärmemenge entwickeln, wenn man für gleiche Stromstärke sorgt.

Eine genauere Betrachtung der vorstehenden Lenzschen Tabelle lehrt, daß das Produkt durchweg bei Anwendung stärkerer Ströme ein wenig kleiner ausfällt als bei schwächeren Strömen. Romney Robinson[3]) lehrte erkennen, daß die Ursache in einer Steigerung des Widerstandes mit steigender Temperatur zu suchen sei.

§ 4. Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents mittels des Jouleschen Gesetzes. Die experimentelle Prüfung des Jouleschen Gesetzes erlaubt die genaue Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents unter der Voraussetzung, daß man die elektrische Energie im absoluten Maße und die ihr äquivalente Wärmemenge in Grammkalorien mißt. Die Messung der elektrischen Energie setzt die Messung des Widerstandes des durchflossenen Leiters und die Stärke des Stromes in Ohms und in Ampères voraus. Schon im Jahre 1884 waren die Widerstandsbestimmungen so genau, daß man zu dieser Zeit das legale Ohm festsetzen konnte. Ebenso ermöglichten die genauen Bestimmungen des elektrochemischen Äquivalents des Silbers durch Fr. Kohlrausch und Lord Rayleigh eine sichere Messung der Stromstärke in absolutem Maße.

Eine genaue Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents erheischte nur noch eine genaue Methode, die Joulesche Wärme experimentell genau zu messen. Dies gelang Dieterici[4]) zuerst mit Hilfe des Bunsenschen Eiskalorimeters, dessen letzte Fehlerquellen Dieterici zu vermeiden verstand, indem er das geschmolzene Eis durch das Gewicht des eingesogenen Quecksilbers bestimmte.

Nach Behn[5]) wird beim Einbringen einer 15°-Kalorie in das Eiskalorimeter eine Quecksilbermenge $q_{15} = 0{,}015460$ g eingesogen. Die entsprechende Menge für

[1]) Poggendorff, Pogg. Ann. **73.** 337. 1848.
[2]) Raoult, C. R. **73.** 949. 1871.
[3]) R. Robinson, Trans. Irish. Acad. [1] **22.** 3. 1849.
[4]) C. Dieterici, Wied. Ann. **33.** 417. 1888.
[5]) U. Behn, Berl. Akad. Ber. 1905. 72—76 und Ann. d. Phys. **16.** 653. 1905.

eine mittlere (BUNSENsche) Kalorie beträgt nach SCHULLER und WARTHA $q_{0-100} =$ 0,015442 g, nach VELTEN 0,015471 g. Daraus folgt nach BEHN das Verhältnis beider Kalorien

$$\frac{C_{0-100}}{C_{15}} = 0,9997 \quad . \tag{8}$$

In folgender Tabelle sind die auf elektrischem Wege gewonnenen Werte für das mechanische Wärmeäquivalent angegeben.[1])

Tabelle 3.

Wert des Äquivalents		Art der Kalorie	Beobachter
In mechan. Maße	In Erg. 10^7		
426,7 kgm in Paris	4,2436	mittlere Kalorie	DIETERICI 1888
	4,1982 4,1874	15° Kalorie 25° „	CRIFFITH 1893, 1894 u. 1895
	4,1875	19,1° Kalorie	SCHUSTER u. GANNON 1895 u. 1896
	4,1840	15° Kalorie	CALLENDAR u. BARNES 1902

Aus diesen Zahlen folgt, daß der Strom von 1 Ampère im Widerstand von 1 Ohm pro Sekunde die Arbeit von 10^7 Erg erzeugt oder die äquivalente Wärmemenge von 0,2388 g-Kal. bei 15°, da gilt:

$$10^7 \text{ Erg} = 1 \text{ Joule} = 0,2388 \text{ gr-Kal}_{15} \quad . \tag{9}$$

Oder:

$$1 \text{ gr-Kal}_{15} = 4,19 \cdot 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{sek}} = 4,19 \text{ Wattsekunde.} \tag{10}$$

§ 5. Ältere Messungen über die Temperaturerhöhung vom Strom durchflossener Körper. Man hat versucht, die Erwärmung eines Drahtes durch einen galvanischen Strom zur Messung seiner Intensität zu verwenden. Diese Methode hätte den Vorteil, auch Wechselströme ihrer Intensität nach messen zu können. Zuerst hat DE LA RIVE[2]) diese Methode angewandt, und zwar leitete er die Ströme durch die Spirale eines Breguetschen Metallthermometers und beobachtete die Änderung des Standes an dem mit dem Thermometer verbundenen Zeiger.

Bei den heute gebräuchlichen Hitzdrahtinstrumenten verwendet man die Tatsache, daß ein stromdurchflossener Draht infolge der Erwärmung seine Länge ändert. Als Vorläufer dieser Instrumente kann man den von HANKEL[3]) benutzten Apparat ansehen, bei welchem der stromdurchflossene Draht an dem einen Hebel einer zweiarmigen Wage angreift und die Verlängerung des Drahtes eine Neigung des Wagebalkens hervorruft, die mittels Spiegel und Skala genau gemessen wird.

Einige Versuche über die Gesetze des Glühens von Drähten sind von J. MÜLLER[4]) angestellt worden. Er fand die folgenden Resultate: 1. Drähte aus gleichem Material und von gleichem Querschnitt, aber verschiedener Länge werden durch Ströme gleicher Intensität auf die gleiche Temperatur erwärmt.

2. Um Drähte von verschiedener Dicke auf gleiche Temperatur zu erhitzen, muß die Stromstärke annähernd proportional dem Durchmesser der Drähte wachsen.

3. Gleichdimensionierte Drähte aus verschiedenem Material brauchen verschiedene Stromstärken, um zum gleichen Glühen zu kommen.

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEINsche Tabellen 1905. Aus der von U. BEHN zusammengestellten Tabelle auf p. 259.
[2]) A. DE LA RIVE, Pogg. Ann. 40. 355. Recherches sur l'électricité voltaique 3. 140. 1834.
[3]) HANKEL, Pogg Ann. 75. 206. 1848.
[4]) J. MÜLLER, Fortschr. d. Physik 1849. p. 384

Um einen 1 mm dicken Draht aus Platin, Eisen und Kupfer bis zur Rotglut zu erhitzen, waren Stromintensitäten erforderlich im Verhältnis 172:135:433.

Genauere quantitative Untersuchungen über diese Erscheinungen hat ZÖLLNER[1]) angestellt. Mit sinnreicher Einrichtung bestimmte er die Stromintensität, welche nötig war, damit gleichlange Platindrähte von verschiedenem Querschnitt eine im gleichen Abstande befindliche Mattscheibe gleichstark beleuchteten. Die gleiche Beleuchtungsstärke der Mattscheibe wurde photometrisch festgestellt. Bezeichnen d_1 und d_2 die Dicken der Platindrähte, J_1 und J_2 die dazu gehörigen Stromstärken, so ergab sich bei verschiedenen Versuchsreihen:

Tabelle 4.

d_1	d_2	d_1/d_2	J_1/J_2
0,1785	0,0782	2,282	2,612
0,1785	0,1035	1,725	1,945
0,1661	0,1035	1,605	1,653
0,1661	0,1466	1,139	1,179

Die Lichtstärken gleichlanger, aber verschieden dicker Drähte waren also dann gleich, wenn die Stromstärken sich angenähert wie die Drahtdicken verhielten.

Änderte man die Stromstärke von 145 auf 170, so stieg die Lichtstärke für rotes Licht (rotes Glas) von 301 auf 8830 und für grünes Licht (grünes Glas) von 78 auf 4333.

Sehr genau ist die Beziehung zwischen Stromstärke und Drahtdicke bei Erzielung gleicher Temperatur des elektrisch geglühten Drahtes von PREECE[2]) untersucht worden. Ist d die Drahtdicke, so soll gemäß der PREECEschen Theorie (siehe § 11) die Stromstärke proportional $d^{3/2}$ zunehmen, damit Drähte aus gleichem Material, aber verschiedener Dicke bis zur gleichen Temperatur erhitzt werden. PREECE benutzt als Fixpunkte für die zu erreichende Temperatur erstens die Rotglut, welche nach DRAPER[3]) für alle Körper bei 525° C auftreten soll[4]) und zweitens die Temperatur, bei welcher der geglühte Draht zum Schmelzen kommt.

Die Resultate mit Platindrähten von 6 Zoll Länge und verschiedener Dicke unter Zugrundelegung des Schmelzpunktes sind in folgender Tabelle angegeben, und zwar die Dicken in Mils (1 Mil = $^1/_{1000}$ Zoll) und die Stromstärken in Amperes.

Tabelle 5.

Dicke	Stromstärke
0,00050	0,277
0,00075	0,356
0,001	0,437
0,002	0,790
0,003	1,150

Diese Versuche lehren also, daß die Stromstärken eher proportional der Dicke des Drahtes ansteigen, als proportional $d^{3/2}$. Für die Temperatur der Rotglut da-

[1]) ZÖLLNER, Baseler Verh. (3). 2. 311. 1859.
[2]) W. H. PREECE, Proc. Roy. S. London. 44. 109—111.
[3]) DRAPER, Amer. Journ. of Sc. (2). t. IV. 1847. — Phil. Mag. (3). t. 30. 1847. — Scient. Memoirs 44. London 1898.
[4]) LUMMER, Das Drapersche Gesetz, Archiv d. Mathem. u. Phys. 1901. 77.

gegen stimmt das theoretisch geforderte Gesetz für Kupfer, Eisen und Neusilber recht gut. Zum Beweise dessen sei die Tabelle für Neusilber angeführt, in welcher die Dicke in $^1/_{1000}$ Zoll und die Stromstärke in Amperes angegeben ist.

Tabelle 6.

Dicke	Stromstärke	Stromst. = const. $d^{3/2}$
25	7,047	7,047
20	5,106	5,042
16	3,916	3,608
14	3,743	2,953
8	1,257	1,276

Die Versuche wurden in Luft angestellt.

In einer späteren Arbeit[1]) wiederholt PREECE seine Versuche unter Benutzung der Schmelztemperatur und findet auch hier das theoretisch geforderte Gesetz bei Kupfer, Aluminium, Neusilber, Eisen, Zinn und Platin recht gut erfüllt. Es sei nur die Tabelle für Platin angeführt.

Tabelle 7.

Dicke in mm	Stromstärke beob. in Amperes	Stromstärke ber. = const. $d^{3/2}$
0,25	6,28	6,01
0,30	8,08	7,90
0,36	9,62	9,95
0,46	13,38	14,50
0,51	17,78	17,00
0,66	25,78	25,20
0,76	30,47	31,20

Es sei hinzugefügt, daß alle Versuchsresultate mit Drähten dünner als 0,25 mm (10 Mils) ausgeschlossen worden sind, da diese der theoretischen Beziehung durchaus nicht folgen. Professor AYRTON erwähnt bei der Diskussion dieser Resultate, daß das so sein müsse und daß bei sehr dünnen Drähten die Stromstärke proportional dem Durchmesser wachse.

Von wesentlichem Einfluß auf die Temperaturerhöhung des elektrisch geglühten Körpers ist die Wärmeleitung des den Körper umgebenden Mediums. Bei gleichem Medium glüht durch denselben Strom ein runder Draht lebhafter als ein platt gewalzter von gleichem Querschnitt, da letzterer der abkühlenden Umgebung eine viel größere Oberfläche darbietet. Glüht man einen Draht in einem an der Luftpumpe angeschlossenen Gefäß, so steigt bei gleicher Stromstärke seine Glühtemperatur, wenn man das Gefäß genügend hoch evakuiert, da dann die Wärmeleitung eliminiert ist und der Draht nur noch durch Ausstrahlung Wärme nach außen abgibt.[2]) Umgeben von Wasserstoff erkaltet ein heißer Körper schneller als in der Luft. Stülpt man daher über einen in der Luft galvanisch geglühten Platindraht schnell eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke, so erlischt sein Leuchten fast plötzlich.[3]) Alle diese und ähnliche Versuche von GROVE finden ihre Erklärung durch die von DULONG und PETIT erkannte Tatsache, daß ein über seine Umgebung erwärmter Körper sich in verschiedenen Flüssigkeiten und Gasen verschieden schnell abkühlt, da die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeiten und Gase verschieden groß ist.

---

[1]) W. H. PREECE, Proc. Royal Soc. 43. 280—295. 1888.
[2]) DE LA RIVE, Traité d' Electricité 2. 186. 1856.
[3]) GROVE, Phil. Mag. 27. 445. 1845.

§ 6. Theoretische Herleitung der Entladungsgesetze bei Kondensatorentladungen. Ist E die auf einem Konduktor bzw. Kondensator von der Kapazität C befindliche Ladung und V das Potential (bzw. die Potentialdifferenz zwischen den Belegungen des Kondensators), so gilt

$$E = V \cdot C \;. \tag{11}$$

Die zur Ladung erforderliche Arbeit bzw. die in der Ladung angehäufte potentielle Energie bzw. die elektrische Energie des Konduktors (Kondensators) ist dann:

$$U = \frac{1}{2} \frac{E^2}{C} = \frac{1}{2} V^2 \cdot C \;. \tag{12}$$

Haben wir es mit einem Plattenkondensator zu tun, dessen Platten die Oberfläche F und den Abstand d besitzen und durch das Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten ε getrennt sind, so ist seine Kapazität:

$$C = \frac{F \cdot \varepsilon}{4 \pi d} \tag{13}$$

und die auf ihm befindliche elektrische Energie:

$$U = \frac{2 \pi d}{F \varepsilon} E^2 = \frac{F \varepsilon}{8 \pi d} V^2 \;. \tag{14}$$

Das durch die Aufladung des Kondensators erhaltene elektrostatische Feld ist ein wirbelfreies Quellenfeld, dessen Kräfteverteilung vollkommen durch das Potential gegeben und dessen Erhaltung von keiner Wärmeentwicklung begleitet ist.

Verbindet man die Belegungen des Kondensators miteinander oder setzt den geladenen Konduktor mit einem Körper von niedrigerem Potential (z. B. Erde) in Verbindung, so wird dem Kondensator (Konduktor) wahre Elektrizität entzogen und seine Energie sinkt schließlich auf Null herab. Nach dem Energieprinzip muß diese Energie irgendwo in gleicher Größe, wenn auch in anderer Form, zum Vorschein kommen. Verbindet man die Belegungen des Kondensators durch ein homogenes, elektrisch leitendes Medium (z. B. durch einen homogenen metallischen Draht), so setzt sich die elektrische Energie des Kondensators in Wärme um, die im Draht zum Vorschein kommt.

Die im Schließungsdraht entwickelte Wärmemenge Q muß also gleich sein der elektrischen Energie U des Kondensators, so daß wir erhalten:

$$Q = U = \frac{1}{2} \frac{E^2}{C} = \frac{1}{2} C V^2 \;, \tag{15}$$

oder beim Plattenkondensator

$$Q = \frac{2 \pi d}{F \varepsilon} E^2 = \frac{F \varepsilon}{8 \pi d} V^2 \;. \tag{16}$$

In dieser Beziehung stecken alle von Riess und Anderen beobachteten Gesetze der Kondensatorentladung: Die Wärmemenge ist direkt proportional dem Quadrat der Elektrizitätsmenge bzw. dem Quadrat des Potentials und unabhängig von der Natur des homogenen Schließungskreises. Halten wir die Elektrizitätsmenge E konstant, so ist beim Plattenkondensator die Wärmemenge proportional dem Abstand d der Platten und umgekehrt proportional der Oberfläche F der Platten und der Dielektrizitätskonstanten. Halten wir das Potential konstant, so ist Q direkt proportional der Plattenoberfläche F und der Dielektrizitätskonstanten ε, aber umgekehrt proportional dem Plattenabstand d.

Bei den Versuchen mit Leidener Flaschen verbleibt nach der sehr schnell verlaufenden Entladung ein Rückstand von Ladung, welcher sich erst nach längerer Verbindung der Belegungen ausgleicht und durch die Inhomogenität des Dielektri-

kums bedingt ist. Die Arbeitsleistung und Wärmeerzeugung im metallischen Schließungskreis entspricht in solchem Falle dann lediglich dem Verlust an elektrischer Energie des Kondensators während der kurzen Entladungszeit.

§ 7. Theoretisches über die Wärmeentwicklung galvanischer Ströme. Die Erhaltung des elektrostatischen Feldes ist, wie schon erwähnt, von keiner Wärmeentwicklung begleitet. Es gibt aber auch elektrische Felder, die gleichfalls konstant und wirbelfrei sind, deren Erhaltung aber von Wärmeentwicklung begleitet ist. Dies ist der Fall, wenn man die beiden Pole eines galvanischen Elementes durch einen Metalldraht leitend miteinander verbindet. Das so entstehende stationäre elektrische Feld ist innerhalb des Drahtes und in seiner Umgebung wirbelfrei, also von einem Potential abzuleiten, während im Drahte selbst eine Wärmeentwicklung stattfindet, und zwar auf Kosten der chemischen Energie des galvanischen Elementes. Man sagt in diesem Falle, in dem Drahte fließe ein elektrischer bzw. galvanischer Strom, welcher die Ursache der Wärmeentwicklung sei. Und zwar auf Grund der oben besprochenen analogen Entladungserscheinungen bei der Entladung eines Kondensators. Hier ist die Wärmeentwicklung im Schließungskreis tatsächlich die Folge eines Strömens von Elektrizität, denn es wird den Belegungen wahre Elektrizität entzogen und dem Schließungsdrahte zugeführt. In diesem Falle ist man sicher berechtigt, von einem elektrischen Strome im Drahte zu sprechen und die Stromstärke J als die zeitliche Änderung der wahren Ladung E der Kondensatorbelegungen zu definieren. Man setzt also:

$$J = \frac{dE}{dt}\,, \tag{17}$$

wodurch die Stromstärke als die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Schließungsdrahtes fließende Elektrizitätsmenge definiert ist.

Früher glaubte man an ein Strömen eines elektrischen Fluidums und nahm an, daß der Strom vom positiven zum negativen Potential fließe, d. h. man betrachtete als „Stromrichtung" die Bewegungsrichtung der positiven Elektrizität. Obgleich man heute zu wissen glaubt, daß in Drähten gerade die negative Elektrizität (Elektronen) den Elektrizitätstransport bewirkt, hält man an jener alten Festsetzung fest, da sie doch nur rein formaler Natur ist. Wissen wir doch, daß im Elektrolyten die positiven Ionen sich in der einen, die negativen Ionen in der entgegengesetzten Richtung bewegen, wir es also gleichzeitig mit zwei Strömen von entgegengesetzter Richtung zu tun haben. Im Sinne der alten wie der neuen Vorstellung ist die zeitliche Abnahme der Ladung eines Kondensators nichts anderes als die Elektrizitätsmenge (positive und negative), welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Schließungsdrahtes fließt.

Bei der Kondensatorentladung nimmt die Ladung mit der Zeit ab, also auch die Stromstärke, bis beide gleich Null geworden sind. Diese Abnahme kann man beliebig verzögern. Nimmt man statt eines Schließungsdrahtes einen Leinenfaden (etwa 20 cm lang und $^1/_2$ mm dick), so kann man bequem die zeitliche Abnahme der Ladung bzw. des Potentials des Kondensators mittels eines Braunschen Elektrometers messend verfolgen. Sobald man den Faden von einer Belegung abhebt (mittels Hartgummistabes), so steht das Elektrometer still, woraus folgt, daß die Entladung wirklich durch den Faden erfolgt. Solche Versuche lehren, daß pro Zeitelement ein bestimmter Bruchteil der jeweilig vorhandenen Ladung (Potential) verschwindet, während der absolute Betrag des Verlustes mit zunehmender Entladung abnimmt. Ist V_0 das Anfangspotential zur Zeit $t = 0$ und V_t das Potential zur Zeit t, so gilt:

$$V_t = V_0 \cdot e^{-ct}, \tag{18}$$

wo c eine Konstante ist. Demnach wird:

$$\frac{dV}{dt} = -c \cdot V \ , \tag{19}$$

d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher das Potential sinkt, ist dem jeweiligen Wert desselben proportional.

Durch obige Versuche findet man auch, daß sich die Entladungszeiten wie die Kapazitäten der entladenen Kondensatoren vorhalten, so daß wir setzen können:

$$c = \frac{b}{C} \ , \tag{20}$$

wenn mit C die Kapazität des Kondensators und mit b eine nur von den Eigenschaften des Fadens abhängige Konstante bezeichnet wird.

Da die Ladung E, die Kapazität C und das Potential V in der Beziehung stehen:

$$E = C V \ ,$$

so wird also:

$$\frac{dE}{dt} = C \frac{dV}{dt} \ , \tag{21}$$

also auch:

$$\frac{dE}{dt} = J = b V \ , \tag{22}$$

d. h. die Stromstärke J im Faden ist proportional dem jeweiligen Potential (Spannung) und abhängig von der Beschaffenheit b des Schließungsmaterials, aber unabhängig von der Kapazität. Je kleiner b ist, um so kleiner ist die Stromstärke, so daß man $1/b$ als das Maß des „Widerstandes" W ansetzen kann, welchen der Schließungskreis der fließenden Elektrizität entgegensetzt. Wir erhalten also die Beziehung

$$J = \frac{V}{W} \ , \tag{23}$$

welche nichts anderes als das Ohmsche Gesetz ist.

Bei dem stationären Vorgange im Schließungsdraht eines galvanischen Elementes findet, wie schon erwähnt, keine Änderung der wahren Ladung der Drahtenden (Pole) des Elementes statt. Nur die Identität der in diesem Falle und im Falle der Kondensatorentladung innerhalb des Schließungsdrahtes und in seiner Umgebung zu beobachtenden Zustandsänderungen berechtigt uns dazu, von einem elektrischen Strome im Drahte zu reden. Dieser stationäre galvanische Strom eignet sich natürlich ungleich besser zur Untersuchung seiner Gesetze und thermischen usw. Wirkungen als der nichtstationäre Strom der Kondensatorentladung und tatsächlich hat er erst zur Entdeckung des Ohmschen und des Jouleschen Gesetzes, betreffend die Wärmeentwicklung im Schließungskreis geführt.

Das Ohmsche Gesetz wird meist so angesprochen: Die Potentialdifferenz ($V_1 - V_2$) zwischen den Enden der Leitung (des Schließungsdrahtes) ist gleich dem Produkte aus dem Widerstande (W) der Leitung und der Stromstärke (J):

$$V_1 - V_2 = J \cdot W \ . \tag{24}$$

Dabei stellt $V_1 - V_2$ das Linienintegral der Feldstärke ($\mathfrak{E}$) längs des Drahtes von 1 bis 2 dar, J den Gesamtstrom der durch die Querschnitte der Leitung von 1 nach 2 fließt und W den Gesamtwiderstand des homogenen Drahtes, welcher die Punkte 1 und 2 verbindet. Als Erfahrungstatsache läßt das Ohmsche Gesetz sich wortgetreu nur durch das Integralgesetz (24) wiedergeben. Hierbei ist stillschweigend angenommen, daß das Potential V in den einzelnen Querschnitten des Schließungsdrahtes konstant ist, d. h. daß die Richtung des größten Gefälles (des Vektors $\mathfrak{E}$) mit der Stromrichtung parallel ist.

Für ein zylindrisches Stück eines homogenen Drahtes von der Länge l, über dessen Querschnitt q sich die Strömung gleichförmig verteilt, ist der Widerstand W zu setzen:

$$W = \frac{l}{q\,\sigma} \quad , \tag{25}$$

wo σ die „Leitfähigkeit" des Materials bedeutet. Für $l = 1$ cm und $q = 1$ cm^2 wird $W = 1/\sigma$, d. h. die Leitfähigkeit ist der reziproke Wert des Widerstandes eines zylindrischen Stabes von 1 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt. Den reziproken Wert der Leitfähigkeit bezeichnet man als den „spezifischen Widerstand" ($s = 1/\sigma$), so daß hiernach gilt:

$$W = \frac{l\,s}{q} \quad , \tag{26}$$

Was für den variablen Strom bei der Kondensatorentladung gilt, muß auch für den konstanten galvanischen Strom gelten. Es ist also die (äquivalente) Wärme Q, welche im Schließungsdraht pro Zeitelement entwickelt wird, an dessen Enden die Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ angelegt ist und durch welchen der Strom von der Stärke J fließt:

$$Q = (V_1 - V_2)\,J \tag{27}$$

und in Verbindung mit dem OHMschen Gesetz:

$$Q = (V_1 - V_2)\,J = J^2\,W = J^2\,\frac{l}{q\,\sigma} = J^2\,\frac{l\,s}{q} \quad , \tag{28}$$

wo die Wärme in mechanischem Maße zu messen ist, da wir $(V_1 - V_2)$, J und W in absoluten C. G. S. Einheiten ausdrücken. In der endlichen Zeit t ist die entwickelte Wärme t mal so groß.

Die Gesetze von OHM und JOULE, die von der Erfahrung zunächst nur für stationäre Ströme bestätigt sind, werden gemäß der MAXWELLschen Theorie als Differentialgesetze auf die Volumeneinheit und als solche auch auf beliebig rasch wechselnde Felder angewandt. Auch bei den schnellsten Wechselfeldern verschwindet in den metallischen Leitern der Verschiebungsstrom gegenüber dem Leitungsstrom und es tritt nur JOULEsche Wärmeentwicklung im Drahte auf. Nur in Leitern mit genügend hoher Dielektrizitätskonstante treten neben dem Leitungsstrome auch noch Verschiebungsströme auf, wobei die Dichte der „freien" Elektrizität mit der Zeit in geometrischer Progression sinkt. Die Zeit, nach welcher die Dichte auf den e^{-1}ten Teil gesunken ist, heißt die „Relaxationszeit"; sie ist um so kleiner, je größer die Leitfähigkeit ist. Für Metalle ist sie unmeßbar klein, für Wasser von sehr geringer Leitfähigkeit wird sie dagegen von der Größenordnung meßbarer Zeiten.

B. Anwendungen des Jouleschen Gesetzes. (Bestimmung der wahren Temperatur elektrisch geglühter Drähte speziell in den gebräuchlichen Glühlampen.)

§ 8. Allgemeines und Ziel. Bei Durchsicht der Literatur dieser Materie fanden sich so wenige und teils fehlerhafte Untersuchungen vor, daß der Verf. sich entschloß, eigene Versuche nach neuen Methoden anzustellen, deren Resultate hier zum ersten Male im Zusammenhang mitgeteilt werden. Natürlich erheischt der Zweck dieses Handbuches, daß auch die bisherigen Untersuchungen besprochen und ihre Resultate Erwähnung finden. Das Ziel dieses Abschnittes gipfelt in der wahren Temperaturbestimmung elektrisch geheizter Körper, speziell der in den gebräuchlichen Glühlampen glühenden Kohle- und Metallfäden. Ohne weiteres

ist klar, daß die dem Faden zugeführte Joulesche Wärme diesen so hoch erhitzt, bis das Wärmegleichgewicht zwischen der zugeführten und der durch Strahlung und Leitung abgeführten Wärmemenge eingetreten ist. Insofern führt uns dieses Problem auf das Gebiet der Wärmestrahlung und die Strahlungsgesetze der verschiedenen Substanzen. Soweit diese für eine Substanz nicht bekannt sind, kann auch deren Temperatur nicht aus der Jouleschen Wärme berechnet werden. Wir werden sehen, inwieweit die Forschung auf diesem Gebiet zurzeit gediehen ist. Da man vor noch nicht langer Zeit von den Strahlungseigenschaften glühender Drähte usw. wenig wußte, so beschränkte man sich früher auf einfachere Probleme, deren Darlegung zunächst erfolgen soll.

§ 9. Maximale Wärmeentwicklung im Schließungskreise einer Batterie von Elementen. Ist E die elektromotorische Kraft der beliebig zu schaltenden Batterie, W_i ihr innerer Widerstand und $V_1 - V_2$ die treibende Potentialdifferenz („Arbeitsspannung") an den Enden des homogenen Schließungskreises (Draht) vom Widerstande W_a, so wird im Draht pro Sekunde die Wärmemenge entwickelt:

$$Q = \frac{(V_1 - V_2)^2}{W_a} = \left(\frac{E\,W_a}{W_i + W_a}\right)^2 \cdot \frac{1}{W_a} = \frac{E^2\,W_a}{(W_i + W_a)^2} \quad . \tag{1}$$

Demnach wird Q ein Maximum $\left(\frac{E^2}{4\,W_i}\right)$ für die Bedingung $W_a = W_i$, d. h. wenn der äußere gleich dem inneren Widerstand ist.

Dieses Resultat geht auch aus dem bei der Stromverzweigung abgeleiteten Gesetz hervor, daß die Stromstärke im Kreis ein Maximum wird, wenn $W_a = W_i$ ist.

§ 10. Wärmeentwicklung in einander parallel geschalteten Schließungsdrähten. Fließt im Hauptkreis der Strom J und in den beiden parallelen Drähten vom Widerstande W_1 bzw. W_2 die Stromstärke J_1 bzw. J_2, so ist die in ihnen entwickelte Wärmemenge:

$$Q = J_1^2\,W_1 + J_2^2\,W_2 \tag{2}$$

und es gilt:

$$J = J_1 + J_2 \quad . \tag{3}$$

Also wird:

$$Q = J_1^2 \cdot W_1 + (J - J_1)^2 \cdot W_2 \quad , \tag{4}$$

so daß sie einen Maximal- bzw. Minimalwert erreicht für die Bedingung:

$$\frac{\partial Q}{\partial J_1} = 2W_1 J_1 - 2\,W_2 (J - J_1) = 0 \quad , \tag{5}$$

d. h. wenn gilt:

$$J_1 \cdot W_1 = J_2 \cdot W_2 \; . \tag{6}$$

Und zwar ist in diesem Falle Q ein Minimum, da der zweite Differentialquotient $\frac{\partial^2 Q}{\partial J_1^2}$ einen positiven Wert $2(W_1 + W_2)$ annimmt. Wie aus den Gesetzen der Stromverzweigung bekannt ist, gibt das Gesetz (6) die tatsächliche Art an, nach der sich der Hauptstrom J in den parallelen Drähten verteilt. Es ist also bei der tatsächlich stattfindenden Art der Stromverteilung in 2 parallelen Schließungsdrähten die in ihnen entwickelte Gesamtwärmemenge ein Minimum.

§ 11. Gesetz zwischen Stromstärke und Drahtdurchmesser bei gleichem Material und gleicher Drahtlänge. Ist l die Länge, q der Querschnitt, d die Dicke, W_0 der Gesamtwiderstand und s_0 der spezifische Widerstand des Drahtes bei 0° C, dann ist die in ihm entwickelte Joulesche Wärme:

$$Q = J^2\,W_0 = J^2 \frac{l\,s_0}{q} = J^2 \frac{4\,l\,s_0}{\pi\,d^2} \quad . \tag{7}$$

Infolge der JOULEschen Wärme erhitzt sich der Draht und sein spezifischer Widerstand wird ein anderer. Er sei s_t bei der Temperatur t^0 C, wo für Metalle gilt:[1])

$$s_t = s_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) . \tag{8}$$

Sollen die Drähte am gleichen Material und von gleicher Länge, aber von verschiedener Dicke bis zur gleichen Temperatur erhitzt werden, so ist die JOULEsche Wärme, da l und s_t die gleichen sind, relativ:

$$Q = \mu \left(\frac{J}{d}\right)^2 , \tag{9}$$

wo $\mu = 4\, l\, s_t / \pi$ gesetzt ist.

Bei gleicher Temperatur sind die Verluste durch Leitung und Strahlung, da sie den gleichen Gesetzen folgen, proportional der Oberfläche $F = \pi \cdot d \cdot l$ zu setzen. Die relative Energieabgabe Q' ist somit proportional der Dicke d der gleichlangen Drähte, so daß wir erhalten, da $Q = Q'$ sein muß:

$$\left(\frac{J}{d}\right)^2 \sim d$$

oder:

$$J = \text{const.}\, d^{3/2} . \tag{10}$$

Wir erhalten somit das Gesetz, welches von PREECE an Metalldrähten tatsächlich beobachtet worden ist, daß sich $J \sim d^{3/2}$ ändern muß, um verschieden dicke Drähte von gleicher Länge und aus gleichem Material bis zu gleicher Temperatur (Oberflächenhelligkeit) zu erhitzen. Die Beobachtungen MÜLLERs müssen somit ungenau sein, gemäß denen J proportional d wachsen soll. Freilich begnügte MÜLLER sich damit, die Flächenhelligkeit mit dem bloßen Auge zu betrachten.

Die bis zu gleicher Temperatur erhitzten verschieden dicken Drähte senden zu einem in gleichem Abstande befindlichen Photometerschirm verschieden große Strahlungs- bzw. Lichtmengen. Diese sind, falls das LAMBERTsche Kosinusgesetz gilt (vgl. § 15), proportional der Drahtlänge und der Drahtdicke, also bei gleicher Länge proportional der Dicke d. Sollen sie die gleiche Lichtmenge zum Photometerschirm senden, so müssen sie notwendig auf verschieden hohe Temperatur gebracht werden. Um das Gesetz zu finden, nach welchem die Stromstärke steigen muß, damit verschieden dicke aber gleichlange Drähte aus gleichem Material die gleiche Lichtmenge ausstrahlen, d. h. die gleiche Leuchtkraft besitzen, muß man wissen, wie die Lichtstrahlung mit der Temperatur zunimmt. Ohne nähere Kenntnis der Strahlungsgesetze kommt man zu dem von ZÖLLNER gefundenen Gesetze (vgl. § 5) nur durch folgende Annahmen. Die in beiden Drähten von der Dicke D bzw. d entwickelten Wärmemengen beim Strome J bzw. i sind:

$$\mu \frac{J^2}{D^2} \quad \text{bzw.} \quad \mu \frac{i^2}{d^2} .$$

Nehmen wir an, daß die Ausstrahlung und die Wärmeleitung proportional der Temperaturerhöhung des Drahtes T bzw. t über die Umgebung sei, so muß gelten:

$$\mu \frac{J^2}{D^2} = T \cdot D \,\text{const.} \quad \text{bzw.} \quad \mu \frac{i^2}{d^2} = t \cdot d \,\text{const.} .$$

[1]) Siehe Tabellen von LANDOLT, BÖRNSTEIN und MEYERHOFER, 3. Aufl. 1905. 725.

Die ausgestrahlten Lichtmengen sind also einander gleich, wenn gilt:

$$T \cdot D = t \cdot d \tag{11}$$

oder:

$$\frac{J}{i} = \frac{D}{d} , \tag{12}$$

wie es die Versuche von ZÖLLNER ergeben. Wir werden sehen, daß die Lichtstrahlung beim Platin aber sehr viel schneller wächst als die Temperatur (vgl. § 26), so daß die ZÖLLNERschen Beobachtungen nicht genau sein können.

§ 12. Theoretischer Ansatz zur Temperaturbestimmung elektrisch geglühter Fäden in hochevakuierten Gefäßen. Die Lösung des im § 8 allgemein gestellten Problems stößt auf große Schwierigkeiten. Wir wollen uns daher auf den praktisch wichtigen Fall beschränken und annehmen, daß der Wärmeverlust durch Leitung zu vernachlässigen sei, wie es bei den Glühlampenfäden der Fall zu sein scheint. Es soll also der Faden im nichtleitenden Vakuum glühen und nur durch seine Ausstrahlung Wärme nach außen abgeben. Diese hängt außer von der Größe der Oberfläche, von den Temperaturen des Fadens und seiner Umgebung und von den Strahlungseigenschaften der glühenden Substanz ab. Wir wollen auch absehen von den Verlusten an Wärme durch die Leitung im Faden zu den Zuleitungen. Wie wir sehen werden, spielt diese Annahme keine Rolle, wenn wir genügend lange Fäden voraussetzen und die Temperatur der Fadenmitte berechnen. Eine experimentelle Prüfung der Berechnung lehrt, daß durch diese Annahme tatsächlich nur ein zu vernachlässigender Fehler entsteht. Ferner wollen wir annehmen, daß jedes Oberflächenelement des Fadens gemäß dem LAMBERTschen Kosinusgesetz strahlt. Die Funktion, welche angibt, nach welchem Gesetze ein Oberflächenelement von der absoluten Temperatur T_2 gegen seine Umgebung von der absoluten Temperatur T_1 strahlt, werde allgemein mit $f(T_2, T_1)$ bezeichnet. Bei gleichem Strahlungsgesetz kann gleichwohl ein Flächenelement mehr ausstrahlen als dasjenige eines anderen Körpers, auch wenn beide die gleiche Temperatur T_2 besitzen. Wir wollen daher noch ein Zeichen σ für die Strahlungskonstante des untersuchten Materials einführen, welches angibt, wieviel Energie das Flächenelement von der abs. Temp. $T_2 = 1^0$ (also von -272^0 C.) pro Zeiteinheit seiner Umgebung von 0^0 abs. (-273^0 C.) zustrahlt. Ist die Oberfläche F, so ist die ausgestrahlte Wärmemenge:

$$Q' = F \cdot \sigma \cdot f(T_2, T_1) \ . \tag{13}$$

Nach dem Früheren (§ 3 u. 7) ist die JOULEsche Wärme:

$$Q = J \cdot V \cdot 0{,}2388 = J^2 \cdot W_{T_2} \cdot 0{,}2388 \text{ gr-Kal.} \ , \tag{14}$$

wenn mit J die Amperezahl, mit V die Arbeitsspannung an den Enden des Glühfadens und mit W_{T_2} der Widerstand des Glühfadens bei T_2 Grad abs. in Ohms bezeichnet wird. Diese beiden Wärmemengen müssen einander gleich sein, damit Wärmegleichgewicht eintritt, so daß wir für die Temperaturbestimmung des Glühfadens erhalten:

$$0{,}2388\, V \cdot J = 0{,}2388\, I^2 \cdot W_{T_2} = F \cdot \sigma \cdot f(T_2, T_1) \tag{15}$$

wo F in cm^2 zu messen ist, wenn die Strahlungskonstante auf cm^2 bezogen ist.

Man erkennt hieraus, daß ohne Kenntnis der Funktion $f(T_2, T_1)$ und des Wertes von σ die Temperatur des Glühfadens aus der JOULEschen Wärme nicht zu berechnen ist. Letztere ist am Glühfaden direkt zu messen durch Bestimmung von J und V bei der jeweiligen Glühtemperatur T_2.

Im folgenden wollen wir erörtern, inwieweit σ und $f(T_2, T_1)$ für die verschiedenen Strahlungskörper bekannt sind. Dazu müssen wir etwas weiter ausholen

und auf die Grundlage aller Strahlungsgesetze zurückgreifen, das KIRCHHOFFsche Gesetz von der Emission und Absorption. Ebenso müssen wir die Strahlung des schwarzen Körpers besprechen, da auf dessen Gesetze diejenigen der übrigen Strahlungskörper, vor allem der Metalle, zurückzuführen sind, soweit sie nicht direkt durch das Experiment bestimmt worden sind.

§ 13. Das Kirchhoffsche Gesetz und der absolut schwarze Körper. Fällt die Strahlungsmenge 1 von der Wellenlänge λ auf einen Körper auf, so wird ein Teil reflektiert, ein anderer Teil absorbiert und ein dritter Teil hindurchgelassen. Bezeichnen wir das Reflexions- bzw. Absorptions- bzw. Durchlässigkeitsvermögen mit R_λ bzw. A_λ bzw. D_λ, so gilt also:

$$[1 = R_\lambda + A_\lambda + D_\lambda]_T \quad , \tag{16}$$

wo die Klammer mit dem Index T andeuten soll, daß alle 3 Größen bei der gleichen Temperatur T des Körpers zu nehmen sind.

Bei genügender Dicke wird für jeden Körper $D_\lambda = 0$; bei den Metallen tritt dies schon für sehr dünne Schichten ein. Für die in den Glühlampen strahlenden Metall- oder Kohlefäden etc. ist sicher $D_\lambda = 0$, so daß für diese gilt:

$$[1 = R_\lambda + A_\lambda]_T$$

oder:

$$[A_\lambda = 1 - R_\lambda]_T \quad . \tag{17}$$

Das Absorptionsvermögen der Metalle ist also durch ihr Reflexionsvermögen vollkommen bestimmt.

Ein Körper, für welchen $D_\lambda = 0$ und $R_\lambda = 0$ ist und zwar für alle Wellenlängen λ und bei allen Temperaturen T heißt nach G. KIRCHHOFF[1]) ein absolut „schwarzer Körper". Für diesen ist also $A_{\lambda T} = 1$, d. h. der absolut schwarze Körper absorbiert bei jeder Temperatur die auf ihn fallende Strahlung beliebiger Wellenlänge vollkommen, ohne auch nur den kleinsten Bruchteil der auffallenden Energie zu reflektieren oder hindurchzulassen.

Als „Emissionsvermögen" eines strahlenden Körpers bezeichnet man die Strahlungsmenge, welche der Körper pro Flächeneinheit und pro Sekunde ausstrahlt. Dasselbe ist eine Funktion nur der Wellenlänge und der Temperatur, falls der Körper ein reiner „Temperaturstrahler" ist, d. h. ein Körper, dessen Strahlung lediglich eine Folge der kinetischen Energie seiner Moleküle oder seiner thermodynamisch gemessenen Temperatur ist und mit dieser gleichzeitig zu Null abnimmt. Ist $E_{\lambda T}$ das Emissionsvermögen, $A_{\lambda T}$ das Absorptionsvermögen eines beliebigen Temperaturstrahlers und $S_{\lambda T}$ das Emissionsvermögen des absoluten schwarzen Körpers, alle drei Größen bezogen auf die gleiche Wellenlänge λ (Bezirk $d\lambda$ zwischen den Wellen λ und $\lambda + d\lambda$) und die gleiche Temperatur T, so gilt nach dem KIRCHHOFFschen Gesetz von der „Emission und Absorption des Lichtes":

$$\frac{E_{\lambda T}}{A_{\lambda T}} = S_{\lambda T} \quad . \tag{18}$$

Ist für einen Strahlungskörper diese Gleichung nicht erfüllt, so haben wir es sicher mit einer „Lumineszenzstrahlung" zu tun. Unter Umständen findet ein weitgehender Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Lumineszenz und der Temperaturstrahlung statt, insofern mit steigender Intensität der Erregung — ähnlich wie bei der Temperaturstrahlung mit steigender Temperatur — die kurzwellige Strahlung ebenfalls schneller an Intensität zunimmt als die langwellige. Dann kann wohl die Beziehung gelten:

$$\frac{E_{\lambda T}}{A_{\lambda T}} = S_{\lambda T'} \quad , \tag{19}$$

[1]) G. KIRCHHOFF, Pogg. Ann. 109. 275—301. 1860 u. Berl. Ber. Dez. 1859.

wo die Temperatur T' des schwarzen Körpers aber verschieden ist von der wahren Temperatur T des Strahlungskörpers. In solchem Falle findet also keine reine Temperaturstrahlung statt, denn es ist das Kirchhoffsche Gesetz (18) nicht erfüllt. Bezeichnen wir mit E. Pringsheim[1]) als „spezifische Temperatur" eines strahlenden Körpers für die Wellenlänge λ obige Temperatur T', für welche das Emissionsvermögen $S_{\lambda T'}$ des schwarzen Körpers gleich dem Verhältnis E_λ / A_λ für den strahlenden Körper ist, so gibt uns die Differenz zwischen der spezifischen Temperatur T' und der wahren Temperatur T des Strahlers ein Maß für die Größe der Abweichung der betreffenden Strahlung vom Kirchhoffschen Gesetz bzw. von der reinen Temperaturstrahlung.

Bei Lichtquellen, bei denen es nicht möglich ist, eine bestimmte Temperatur des strahlenden Körpers thermisch herzustellen, ist es gegenstandslos, von der Giltigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes oder von Temperaturstrahlung überhaupt zu reden. Von jeder Gesetzmäßigkeit ausgenommen sind nach dieser Anschauung die Erscheinungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz und der infolge von Resonanz leuchtenden Gase (Resonanzspektra von Wood), bei welchen Erscheinungen keine Spur einer Analogie mit der schwarzen Strahlung beobachtet wurde.

Bei den Glühlampen haben wir es jedenfalls mit reiner Temperaturstrahlung zu tun. Da die Glühfäden trotz ihrer Dünne undurchlässig sind, so gilt für sie wie für dicke Metalle:

$$E_{\lambda T} = (1 - R_{\lambda T}) S_{\lambda T} \,. \tag{20}$$

Nur falls $R_{\lambda T} =$ const. ist, emittiert der beliebige Strahlungskörper für alle λ und T den gleichen Bruchteil wie der schwarze Körper und befolgt genau die gleichen Strahlungsgesetze. Ein solcher Körper ($R_{\lambda T} =$ const.) heißt ein „grauer" Körper. Bei den Metallen ändert sich das Reflexionsvermögen R mit der Wellenlänge und für längere Wellen auch mit der Temperatur (§ 24). Man nennt einen Körper, für welchen R mit λ und T variiert, einen „selektiv reflektierenden" Körper. Die Metalle und alle selektiv reflektierenden Substanzen müssen also relativ zum schwarzen Körper auch „selektive Emission" zeigen und können demnach nicht den Strahlungsgesetzen des schwarzen Körpers gehorchen. Kennt man die allgemeine Beziehung, in welcher R von λ und T abhängt, so kann man aus den Strahlungsgesetzen des schwarzen Körpers auf diejenigen der selektiven Körper schließen (vgl. § 24).

§ 14. Verwirklichung der schwarzen Strahlung durch W. Wien und O. Lummer. Es kam also vor allem darauf an, die schwarze Strahlung zu verwirklichen und deren Strahlungsgesetze aufzufinden. Es ist klar, daß es absolut schwarze Körper in der Natur nicht geben kann, da wegen ihrer Dispersion das Reflexionsvermögen nicht zugleich für alle Wellenlängen und bei allen Temperaturen gleich Null sein kann, wie es die Definition einer schwarzen Fläche erheischt. Wohl aber kann man die „schwarze Strahlung", d. h. die Strahlung des schwarzen Körpers mit beliebiger Annäherung realisieren, wenn man nach dem Vorgange von W. Wien und O. Lummer[2]) „einen Hohlraum auf überall gleiche Temperatur bringt und seine Strahlung durch eine kleine Öffnung nach außen treten läßt". Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß G. Kirchhoff aus seinem Gesetze schon 1860 die Folgerung gezogen hatte, daß im Innern eines gleichtemperierten Hohlraums die Strahlung des schwarzen Körpers herrschen müsse.

Durch diese „Hohlraumtheorie" Kirchhoffs war die schwarze Strahlung wenigstens „theoretisch" verwirklicht. Welche Bedeutung Kirchhoff der

[1]) E. Pringsheim, „Temperaturstrahlung und Lumineszenz". „Scientia" Bd. XIII. 1913. 174—189. Bologna. Nicolai Zanichelli.

[2]) W. Wien und O. Lummer, Wied. Ann. 56. 451. 1895.

experimentellen Verwirklichung der schwarzen Strahlung beilegte, geht aus den Schlußworten seiner berühmten Abhandlung hervor: „Es ist eine Aufgabe von hoher Wichtigkeit, diese Funktion zu finden. Der experimentellen Bestimmung derselben stehen große Schwierigkeiten im Wege; trotzdem scheint die Hoffnung begründet, sie durch Versuche ermitteln zu können, da sie unzweifelhaft von einfacher Form ist, wie alle Funktionen es sind, die nicht von den Eigenschaften einzelner Körper abhängen, und die man bisher kennen gelernt hat. Erst wenn diese Aufgabe gelöst ist, wird die ganze Fruchtbarkeit des bewiesenen Satzes sich zeigen können." Um so merkwürdiger ist es, daß Dezennien vergehen sollten, ehe die „theoretisch" schwarze Strahlung auch dem Experimente zugänglich gemacht wurde.

Jene Prophezeiung KIRCHHOFFS von der Einfachheit der schwarzen Strahlungsgesetze und der Fruchtbarkeit seines Satzes hat sich glänzend bewahrheitet.

§ 15. Das Lambertsche Kosinusgesetz und seine Giltigkeit für strahlende Substanzen. Zur Berechnung der von einem glühenden Zylinder (Draht) zum Photometerschirm gestrahlten Energie (z. B. Lichtmenge) ist es notwendig, die Beziehung zwischen Emission und Ausstrahlungswinkel zu kennen. Aus der Tatsache, daß eine überall gleichtemperierte glühende Eisenkugel dem Auge als gleichhelle Kreisfläche erscheint, schloß LAMBERT, daß die von einem Flächenelement ausgestrahlte Lichtmenge proportional dem Kosinus des Ausstrahlungswinkels sei. Eine theoretische Begründung dieses „LAMBERTschen Kosinusgesetzes" wurde von FOURIER und anderen[1,2]) gegeben unter der Annahme, daß die Strahlung nicht nur von der Oberfläche herrührt, sondern auch aus dem Innern des Strahlungskörpers. Indem LOMMEL[3]) auch noch den Absorptionsindex einführt, vermag er die Ausstrahlung einer Platte von endlicher Dicke für jeden Ausstrahlungswinkel zu berechnen. Im Folgenden wollen wir den Gedankengang ULJANINS[4]) skizzieren, da dieser dem Zusammenhange zwischen dem KIRCHHOFFschen Gesetze und den metalloptischen Konstanten Rechnung trägt.

Ist E_λ bzw. R_λ das Emissions- bzw. Reflexionsvermögen eines Temperaturstrahles bei der Temp. T und S_λ das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bei gleicher Temperatur, so gilt (§ 13):

$$[E_\lambda = (1 - R_\lambda)\, S_\lambda]_T \,. \tag{20a}$$

Für parallele, schief aus der Oberfläche austretende Strahlenbündel gilt somit:

$$\left[\frac{E_1}{E_2} = \frac{1 - R_1}{1 - R_2}\, S_\lambda\right]_{\lambda T}, \tag{21}$$

wenn wir mit den Indices die verschiedene Neigung andeuten, welche die Strahlenzylinder mit dem Lote der strahlenden ebenen Fläche bilden und annehmen, daß ein schwarzes Flächenelement nach allen Richtungen gleichviel strahlt bzw. das Kosinusgesetz erfüllt. Dies ist tatsächlich der Fall und läßt sich theoretisch beweisen.[5]) Demnach folgt aus Gleichung 21, daß alle Flächen gemäß dem Kosinusgesetz strahlen, bei denen für alle Ausstrahlungsrichtungen $R_1 = R_2$ ist. Diese Bedingung ist nur für absolut diffus leuchtende Flächen (z. B. Gips usw.) erfüllt. Für regelmäßig reflektierende Flächen hängt R vom Einfallswinkel ab, also kann für diese das Kosinusgesetz nicht gelten. Auch die Metalle reflektieren bei jeder Temperatur noch regelmäßig, woraus folgt, daß auch für die blanken Metallfäden in den Glühlampen das Kosinusgesetz keine strenge Giltigkeit haben kann, im Wider-

---

[1]) LAMBERT, „Photometria". Wien 1760. Ostwalds Klassiker

[2]) FOURIER, Ann. chim. **6**. 259. 1817 und (2) **27**. 236. 1824; POISSON, Ann. chim. (2) **26**. 225. 1824 und ZÖLLNER, Photom. Untersuchungen. Leipzig 1865.

[3]) LOMMEL, Wied. Ann. **10**. 449. 1880.

[4]) W. v. ULJANIN, Wied. Ann. **62**. 1897. 528.

[5]) O. LUMMER und F. REICHE, Ann. d. Phys. **33**. 1910. 857.

spruch zu den Versuchen Möllers[1]), welche zeigen, daß blankes Platin ziemlich genau dem Kosinusgesetze folgt.

Die Änderung des Emissionsvermögens spiegelnder Flächen mit dem Ausstrahlungswinkel führt Uljanin auf die Brechung zurück, welche auch die aus dem Innern kommenden Strahlen an der Oberfläche erleiden. Auffallend ist das Resultat Uljanins, daß die Platin- und Silberstrahlung mit wachsendem Ausstrahlungswinkel zunimmt, dagegen diejenige von Kupfer abnimmt. Immerhin sind auch die von Uljanin aus den metalloptischen Konstanten und den Reflexionsformeln an Metallen errechneten Abweichungen vom Kosinusgesetz so gering, daß wir bei unserer Temperaturberechnung die Giltigkeit des Kosinusgesetzes bei den Kohle- und Metallfäden in den Glühlampen annehmen dürfen.

§ 16. Gesamtstrahlungsgesetz des schwarzen Körpers und des blanken Platins. Der schwarze Körper und das blanke Platin sind die einzigen Substanzen, für welche in der Literatur genaue Messungen vorliegen. Die ersten Beobachtungen über die Strahlung des schwarzen Körpers rühren von Lummer und Pringsheim[2]) her und beziehen sich auf die Gesamtstrahlung der schwarzen Strahlung. Diese wurde verwirklicht durch Herstellung gleichtemperierter Hohlräume nach Wien-Lummer (§ 14), während ihre Temperatur durch hochgradige Thermometer bzw. durch Le Chateliersche Thermoelemente bestimmt wurde. Als Strahlungsmesser diente das mit Platinmoor geschwärzte Flächenbolometer von Lummer-Kurlbaum.[3])

Bekanntlich hatte Stefan[4]) auf Grund der bis 1879 vorliegenden Strahlungsmessungen an beliebigen Körpern das Gesetz aufgestellt, daß die Gesamtstrahlung eines beliebigen Strahlungskörpers proportional der 4. Potenz der abs. Temp. sei, während L. Boltzmann[5]) 1884 auf theoretischem Wege folgerte, daß dieses Gesetz nur für die Strahlung des schwarzen Körpers gelten dürfe.
Soll also das Stefan-Boltzmannsche Gesetz erfüllt sein, so muß gelten:

$$A = \text{konst.}\,(T^4 - 290^4) = \sigma\,(T^4 - 290^4) \tag{22}$$

falls A den Ausschlag und T die abs. Temp. des schwarzen Körpers bedeuten und das die Strahlung messende Bolometer auf der absoluten Temperatur 290° sich befindet. Tatsächlich haben die Messungen von Lummer und Pringsheim diese Gleichung und damit das Stefan-Boltzmannsche Gesetz vollkommen bestätigt.

Unter Voraussetzung der Richtigkeit ihrer Meßresultate hätten diese sogar dazu dienen können, eine wahrscheinliche Korrektion für die ältere Temperaturskala aufzustellen, welche von Holborn und Wien[6]) durch Auschluß an das Luftthermometer gewonnen war und welche zur Zeit unserer Messungen allein existierte.

Wie Versuche mit einem von flüssiger Luft umspülten Hohlraume ergaben, gilt das B.-St.-Gesetz bis herab zu −180° C. Die Versuche von Lummer-Kurlbaum mit dem von ihnen konstruierten „elektrisch geglühten" schwarzen Körper[7]) erwiesen die Giltigkeit dieses Gesetzes bis zu 1500° abs.

Später haben Lummer-Pringsheim[8]) mit Hilfe eines konstruierten „schwarzen Kohlekörpers" zeigen können, daß das St.-B.-Gesetz sogar bis 2320° abs. giltig ist, so daß dasselbe als ein Naturgesetz von allgemeiner Giltigkeit anzusprechen ist.

---

[1]) Möller, Wied. Ann. **24**. 266. 1885.

[2]) O. Lummer und E. Pringsheim, Wied. Ann. **63**. 395—410. 1897 und Ann. d. Phys. **3**. 159—160. 1900.

[3]) O. Lummer und F. Kurlbaum, Ztschr. f. Instrkde. **12**. 81. 1892; Wied. Ann. **46**. 204. 1892; Berl. Ber. 1894. p. 229.

[4]) J. Stefan, Wien. Akad. Ber. II. Ser. **79**. II. Abt. 391—428. 1879.

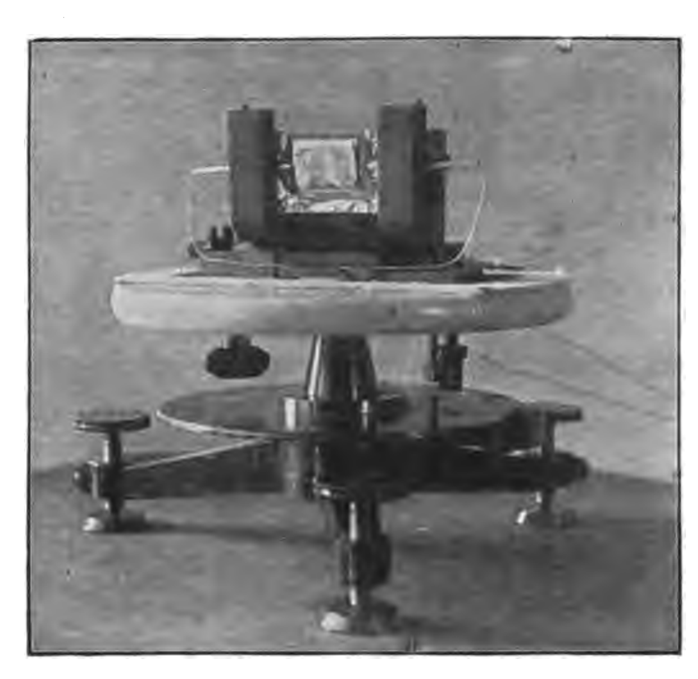
[5]) L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**. 31 u. 291. 1884.

[6]) L. Holborn und W. Wien, Wied. Ann. **47**. 107—134. 1892 u. **56**. 360—396. 1895.

[7]) O. Lummer und F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. **5**. 829. 1901.

[8]) O. Lummer und E. Pringsheim, Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. **5**. 2—13. 1903.

Die ersten einwandfreien Versuche über die Gesamtstrahlung des blanken Platins rühren von LUMMER-KURLBAUM[1]) her, denen es durch einen Kunstgriff gelang, die Temperatur einer strahlenden Platinfläche einwandfrei zu bestimmen. Wegen der Wichtigkeit dieser Methode der Temperaturbestimmung für die später mitzuteilenden Versuche, die wahre Temperatur eines Platinfadens in einer Platinglühlampe zu bestimmen, wollen wir etwas genauer auf dieselbe eingehen. Es wurde ein 10 μ dickes Platinblech zu einem Hohlraum in Gestalt eines „Platinkastens" (Fig. 279) geformt, dessen vordere ebene freie Oberfläche strahlte und deren Temperatur durch ein isoliert in den Kasten eingeführtes Thermoelement von LE CHATELIER gemessen wurde. Eine Berechnung lehrte, daß bis 1700° abs. die Temperatur der strahlenden äußeren Platinfläche bis auf etwa 2° mit der Hohlraumtemperatur übereinstimmt.



Figur 279.

Zum Vergleich wurde abwechselnd die Gesamtstrahlung des blanken Platins und diejenige des schwarzen Körpers gemessen. Die so erhaltenen Resultate sind in der Tab. 8 wiedergegeben, wobei die Annahme gemacht wurde, daß auch Platin die 4. Potenz der abs. Temp. befolge. Sind T_2 bzw. T_1 die abs. Temp. des jedesmaligen Strahlungskörpers bzw. des benutzten Flächenbolometers, und ist E die von diesem gemessene und auf gleiches Maß reduzierte Strahlungsmenge, so wurde der Quotient

$$C = \frac{E}{T_2^4 - T_1^4}$$

Tabelle 8.

Absol. Temp.		$C = E/(T_2^4 - T_1^4)$	
T_2	T_1	Schw. Körper	Blank. Platin
372,8	290,5	108,9	—
492	290,0	109,0	4,28
654	290,0	108,4	6,56
795	290,0	109,9	8,14
1108	290,0	109,0	12,18
1481	290,0	110,7	16,69
1761	290,0	—	19,64
		Mittelwert 109,3	

[1]) O. LUMMER und F. KURLBAUM, Verhdlgn. d. Phys. Ges. Berlin **17**. 106—111. 1898.

gebildet. Während dieser für den schwarzen Körper konstant ist (Mittelwert 109,3), variiert er für Platin ganz beträchtlich, ein Zeichen, daß Platin das St.-B.-Gesetz nicht befolgt. Letzteres gilt auch nicht für Eisenoxyd, mit welchem der Platinkasten überzogen wurde. Hier variierte freilich der Wert von C nur von 33,1 bei 654° abs. bis 65,3 bei 1481° abs.; Eisenoxyd ist also schwärzer als blankes Platin.

Das Beobachtungsmaterial der Tabelle 8 habe ich für unsere Zwecke noch in anderer Weise verwertet. Einmal, um daraus das Gesetz zu errechnen, nach welchem Platin strahlt und ferner, um mit Hilfe dieses Gesetzes und der Beobachtungen aus dem Werte σ des St.-B.-Gesetzes die Strahlungskonstante des Platingesetzes zu ermitteln. Unter der Annahme, daß Platin innerhalb des beobachteten Temperaturintervalls ein einheitliches Gesetz von der Form:

$$E = \int_0^\infty E_\lambda \, d_\lambda = \mu \cdot T^a \tag{23}$$

befolgen sollte, läßt sich aus den Resultaten der Tab. 1 die Potenz a berechnen. In folgender Tab. 9 sind für die Werte $a=5$ und $a=5{,}06$ die relativen Werte von μ mitgeteilt.

Tabelle 9.

Absol. Temp.		$\mu = E/(T_2^a - T_1^a)$	
T_2	T_1	für $a = 5{,}00$	für $a = 5{,}06$
492	290	(0,0082)	—
654	290	0,0098	0,0066
795	290	0,0099	0,0068
1108	290	0,0109	0,0072
1481	290	0,0112	0,0073
1761	290	0,0112	0,0071

Sehen wir vom Wert für μ bei der niedrigen Temperatur 492° abs. ab, bei welcher die Strahlungsmessung relativ ungenau ist, so zeigt die Tabelle, daß die Gesamtstrahlung blanken Platins proportional zur fünften Potenz der absoluten Temperatur angesetzt werden kann. Übrigens wird dieses Resultat auch durch die späteren Versuche von Lummer-Pringsheim über die Energieverteilung im Spektrum des blanken Platins bestätigt (§ 22) und durch neue von mir inzwischen angestellte Versuche über die Gesamtstrahlung des Platins erwiesen.[1])

Um die quantitative Beziehung zwischen den Strahlungskonstanten σ und μ des schwarzen Körpers und des blanken Platins in den zugehörigen Gesetzen für die Gesamtstrahlung:

$$\text{Schwarzer Körper:} \quad S = \int_0^\infty S_\lambda \, d_\lambda = \sigma \cdot T^4 \tag{24}$$

$$\text{Blankes Platin:} \quad E = \int E_\lambda \, d_\lambda = \mu \cdot T^5 \tag{25}$$

zu ermitteln, muß man vor allem den Wert von σ kennen.
Dieser ist zum ersten Male für den schwarzen Körper in absolutem Maße von Kurlbaum[2]) bestimmt worden, welcher erhielt:

$$\left.\begin{aligned} 1898: \quad \sigma &= 5{,}32 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{ccm}} \\ 1912: \quad \sigma &= 5{,}45 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{ccm}} \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

[1]) Coblentz interpretiert die Versuche von Lummer und Kurlbaum dahin, daß diese eine Variation von a mit der Temperatur zeigen, was mir unzulässig zu sein scheint.
[2]) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **51**. 591. 1894 und **65**. 746. 1898; Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. **1912**. 576.

Inzwischen sind von anderer Seite neue Bestimmungen dieser wichtigen Strahlungskonstanten ausgeführt worden, welche leider voneinander recht beträchtlich abweichen. In Tabelle 10 sind nach KURLBAUM alle bisherigen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 10.

Beobachter		$\sigma \cdot 10^{12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
KURLBAUM	1898	5,32
„	1912	5,45
FÉRY	1909	6,30
BAUER u. MOULIN	1909	5,30
VALENTINER	1910	5,49
FÉRY u. DRECQ	1911	6,51
SHAKESPEARE	1912	5,67
GERLACH	1912	5,80
WESTPHAL	1912	5,54

Sehen wir vom ersten KURLBAUMschen Wert ab, welcher infolge der neueren Publikation eine Korrektion erfuhr, so erhalten wir als Mittelwert aus allen Bestimmungen:

$$\sigma = 5,76 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$$

oder

$$\sigma = 1,38 \cdot 10^{-12} \frac{\text{gr-Kal.}}{\text{cm}^2/\text{sec}} \tag{27}$$

Mit letzterem Werte wollen wir die Strahlungskonstante μ des Platingesetzes (25) berechnen unter Verwendung der LUMMER-KURLBAUMschen Versuche (Tab. 1). Berücksichtigt man für den Wert von μ nur die höheren Temperaturen von 1108° abs. aufwärts, für welche die Beobachtungen genauer und der Wert von μ nahezu konstant ist, so erhalten wir laut Tabelle für $a = 5$ den Mittelwert $\mu = 0,0111$, also in willkürlichem Maße für das Gesamtstrahlungsgesetz von Platin:

$$E = 0,0111 \cdot T^5$$

und in absolutem Maße:

$$E = \frac{\sigma \cdot 0,0111}{109,3} \cdot T^5 \frac{\text{gr-Kal.}}{\text{ccm}/\text{sec}}$$

$$E = 0,000140 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \frac{\text{gr-Kal.}}{\text{ccm}/\text{sec}} \tag{28}$$

§ 17. **Berechnung der wahren Temperatur des Glühfadens einer Platinglühlampe und ihre experimentelle Prüfung.**[1]) Ich ließ mir zu diesem Zwecke Glühlampen aus dünnen Platinfäden herstellen, welche im hohen Vakuum bis zu hohen Temperaturen erhitzt werden konnten.[2])

Zumal bei den höheren Temperaturen dürfte die Annahme erlaubt sein, die Temperatur der Umgebung zu Null Grad abs. anzunehmen. Ist F die Oberfläche des glühenden Drahtes, J die Stromstärke, V die Arbeitsspannung an den Drahtenden, so ist die unbekannte Glühtemperatur T abs. gegeben durch die Gleichung:

$$0,2388\, J \cdot V = 0,000140 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^5 \tag{29}$$

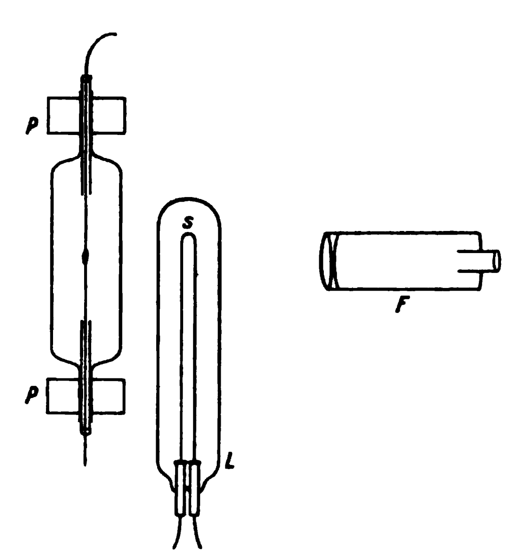
wo J in Ampère, V in Volt und F in cm^2 zu messen sind. Aus der Länge des Platinfadens ($l = 100$ mm) und der Größe des doppelten Radius ($2\,r = 0,114$ mm) berechnet

[1]) Anm. bei der Korrektur: Inzwischen habe ich diese Materie in den Sitzungsberichten der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, Breslau 1913, veröffentlicht.

[2]) Die Deutsche Auer-Gasglühlicht-Gesellschaft in Berlin hatte die Liebenswürdigkeit, solche Lampen in großer Zahl und mit verschieden dicken Platindrähten für mich herzustellen, wofür ich ihr und ganz besonders Herrn Direktor REMANÉ zu Dank verpflichtet bin

sich die Oberfläche zu $F = 2\,r\pi l = 0{,}3581$ cm². In der Tab. 11 sind für verschiedene Strombelastungen $V \cdot J$ die berechneten abs. Temp. T des Platinfadens angegeben.

Um die Richtigkeit dieser Berechnung zu prüfen, wurde die Glühtemperatur des Fadens nach folgender neuen Methode experimentell gemessen. Es wurde die Platinglühlampe L (Fig. 280) von dem im § 16 beschriebenen Lummer-Kurlbaumschen Platinkasten PP montiert und so orientiert, daß der Platinfaden sich bei Betrachtung durch das schwachvergrößernde Fernrohr F auf die ebene gleichmäßig glühende Wand des Platinkastens projizierte. Für jede gewünschte Strombelastung des Fadens wurde der Heizstrom des Platinkastens solange variiert, bis sich der Glühfaden von der Kastenwand nicht mehr abhob. Die am Thermoelement E des Kastens abgelesene Temperatur ist dann gleich derjenigen des Glühfadens zu setzen, wenn wir von den Reflexionsverlusten usw. absehen.



Figur 280.

Hatte sich ein stationärer Zustand hergestellt, während dessen der anvisierte Teil des Fadens verschwunden bleibt, so wurden die Voltampères am Glühfaden gemessen. Es ist selbstverständlich, daß die an den Zuleitungen gemessene Spannung unter Zugrundelegung des extra bestimmten Widerstandes der Zuleitungen zum inneren Faden der Glühlampe reduziert wurde, so daß die in der Tab. 11 angegebenen Volts die wirkliche Arbeitsspannung an den Enden des Glühfadens bedeuten.

Es bleibt zu erörtern, ob die Wärmeableitung im Faden zu den Zuleitungen unser Resultat fälscht. Wäre diese gleich Null und der Faden von genau zylindrischer Gestalt, so müßte der Platinfaden auf seiner ganzen Länge die gleiche Temperatur und Flächenhelligkeit besitzen. Dies ist nicht der Fall, sondern der Faden glüht an seiner Mitte s heller als an den Befestigungsstellen. Ist der Faden aber wie in unserem Falle genügend lang und stellt man auf das Verschwinden der Fadenmitte s ein, so dürfte die innere Wärmeleitung ohne Bedeutung und die berechnete Temperatur diejenige der Fadenmitte sein.

Die Länge des Fadens war von der Fabrik zu genau 100 mm gewählt worden. Tatsächlich stimmte die nachgemessene Länge damit überein, soweit eine solche Messung genau auszuführen ist. Die Dicke des Fadens wurde an mitgelieferten Probestücken unter dem Mikroskop bestimmt. Nach den Messungen wurde die Lampe zerstört und die Dicke des geglühten Fadens direkt gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Dickenbestimmungen lag innerhalb der Genauigkeit der Beobachtung (etwa $^1/_{1000}$ bis $^2/_{1000}$ mm).

In der Tab. 11 ist eine an einer Lampe gemachte Serie von Beobachtungen mitgeteilt zugleich mit der für jede Strombelastung berechneten und beobachteten absoluten Temperatur. Dabei sind an den direkt beobachteten Temperaturen des Platinkastens die Korrektionen wegen der verschieden großen Reflexionsverluste des Platinkastens und Platinfadens der Lampe angebracht.

Die Berechnung der abs. Temperatur ist gemäß der Formel ausgeführt:

$$0{,}2388 \cdot V \cdot J = 0{,}000140 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^5$$

wo F die Oberfläche des Platinfadens, V die Volts und J die Ampères bedeuten.

Tabelle 11.

Volt	Ampère	T^0 absolut		T ber. — T beob.
		beobachtet	berechnet	
2,105	0,3765	1268	1304	+ 36
2,990	0,4835	1445	1472	+ 27
3,670	0,5577	1554	1577	+ 23
4,625	0,6535	1680	1704	+ 24
5,460	0,7370	1781	1805	+ 24

Aus der Tabelle erkennt man, daß ein anderer Wert von μ anstatt $\mu = 0{,}000140$ auch die Beobachtungen besser wiedergeben würde. Über die Bestimmung des wahren Wertes von μ aus den Beobachtungen siehe § 24. Hier genügt es gezeigt zu haben, daß die beschriebene Methode geeignet ist, bei Kenntnis der genauen Strahlungsgleichung und Strahlungskonstanten eines Körpers die wahre Temperatur desselben direkt aus den elektrischen Größen (JOULEsche Wärme) recht genau zu errechnen, was m. W. bisher nicht möglich war. Wichtiger scheint mir der umgekehrte Weg zu sein, aus der experimentell bestimmten Temperatur das genaue Strahlungsgesetz und die Strahlungskonstante der Glühsubstanz zu ermitteln (§ 24). Freilich ist das nur da möglich, wo es gelingt, aus dem betreffenden Glühmaterial einen kastenförmigen Hohlraum wie beim Platin konstruieren zu können. Eine Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung des Strahlungsgesetzes der Glühlampenkohle enthält der nächste Paragraph.



Figur 281.

§ 18. Bestimmung des Gesamtstrahlungsgesetzes der Glühlampenkohle mit Hilfe der beobachteten Temperatur. Um die wahre Temperatur des Kohlefadens einer Kohlefadenlampe aus der JOULEschen Wärme zu berechnen, muß das Strahlungsgesetz der Kohle und die Strahlungskonstante derselben gegeben sein. Beides ist m. W. nicht bekannt. Um die am Schluß des vorigen Paragraphen angedeutete Methode behufs Lösung dieses Problems anwenden zu können, ließ ich mir einen „Kasten“ aus Kohle anfertigen[1]), dessen Temperatur durch ein isoliert eingeführtes Thermoelement gemessen und auf dessen äußerer Fläche der glühende Kohlefaden zum Verschwinden

[1]) Für die liebenswürdige Anfertigung dieses Kohlekörpers seitens der Allgem. Elektr.-Ges. in Berlin möchte ich auch an dieser Stelle dieser Gesellschaft und speziell Herrn Direktor K. MEY bestens danken.

gebracht werden konnte. Wie die Fig. 281 zeigt, besteht dieser „Kasten“ einfach aus einem in einer Glashülle elektrisch zu heizenden Kohlerohr, durch welches das Thermoelement isoliert hindurchgeführt war. Die Isolation machte besondere Schwierigkeiten, da Röhrchen aus Marquardt-Masse in Berührung mit glühender Kohle sich als unbrauchbar erwiesen. Stets wurde bei höherer Temperatur das Röhrchen im Inneren an einer Stelle schadhaft, insofern es daselbst mit dem Metall des Thermoelementes zusammensinterte, so daß letzteres nicht mehr anzeigte. Schließlich bewährten sich Isolierröhrchen aus geschmolzenem Quarz („Quarzglas“), die noch über die Marquard-Röhrchen gezogen wurden.

Durch Einstellen des Kohlefadens auf Verschwinden wurde die wahre Temperatur desselben bestimmt, wobei vorläufig auf den Temperaturunterschied zwischen innerer und äußerer Fläche des Kohleröhrchens von etwa 0,5 mm Wandstärke keine Rücksicht genommen ist. Es kam mir zunächst nur auf die Erprobung des Prinzips der neuen Methode an. Um aus der experimentell gemessenen Temperatur das Strahlungsgesetz zu ermitteln, mußte dasselbe zunächst willkürlich angesetzt und solange verändert werden, bis zwischen der mit ihm berechneten Temperatur und der beobachteten Temperatur eine genügende Übereinstimmung erzielt worden war.

Zunächst betrachtete ich die Kohle als schwarzen Körper und setzte zur Berechnung der abs. Temperatur die Gleichung an:

$$0{,}2388 \cdot V \cdot J = \sigma \cdot F \cdot T^4 \tag{30}$$

wo σ die Konstante des Stefanschen Gesetzes und F die Oberfläche des Kohlefadens bedeutet. Diese berechnete sich aus der Länge $l = 11{,}5$ cm und der Dicke $2r = 0{,}235$ mm zu $F = 2r \cdot \pi \cdot l = 0{,}849$ cm². Es ergaben sich die in Tab. 12 mitgeteilten Resultate, welche lehren, daß Kohle kein schwarzer Körper ist und darauf hinweisen, daß die Kohle eher ein „grauer Körper“ sein dürfte.

Tabelle 12.

V	J	T beobachtet	T berechnet	T beob. — T ber.	Änderung in %
21,65	0,351	1309	1116	+ 193	14,7
26,85	0,453	1471	1255	+ 216	14,7
27,50	0,465	1490	1271	+ 219	14,7
29,85	0,517	1565	1332	+ 233	14,9
31,50	0,551	1611	1371	+ 240	14,9
33,65	0,598	1680	1423	+ 257	15,3

Es wurde daher die Annahme gemacht, daß die Kohle tatsächlich wie ein grauer Körper strahlt und demgemäß zur Berechnung der Temperatur die folgende Gleichung angesetzt:

$$0{,}2388 \cdot V \cdot J = \nu \cdot F \cdot T^4 \tag{31}$$

wo ν natürlich einen von σ verschiedenen Wert haben muß. Aus jeder Beobachtung ergibt sich ein Wert von ν, welcher wie die folgende Tab. 13 lehrt (in ihr ist der jedesmalige Wert von $\nu \cdot 10^{12}$ angegeben) von Beobachtung zu Beobachtung variiert. Diese Variationen sind aber so gering, daß man schon daraus die Richtigkeit der gemachten Annahme erkennt. Zur besseren Beurteilung ist außerdem aus Gleichung (31) mit Hilfe des Mittelwertes sämtlicher Einzelwerte von ν die Temperatur berechnet worden. Diese muß natürlich gerade für diejenige Beobachtung genau mit der beobachteten Temperatur übereinstimmen, aus welcher der Wert $\nu = 0{,}725 \cdot 10^{+12}$, d. h. der Mittelwert sämtlicher ν's sich ergeben hatte.

Es sei erwähnt, daß die Beobachtungen einer Abwärtsreihe fast vollkommen mit denen der Aufwärtsreihe übereinstimmen. Die gute Übereinstimmung der

beobachteten mit den berechneten Temperaturen wird nicht wesentlich geändert, wenn man noch die Differenzen in Rechnung zieht, welche durch die verschieden großen Verluste infolge der Reflexion der Kohlefaden und das Kohlerohr erleiden. Diese können erst berücksichtigt werden, wenn man weiß, wie die Helligkeit der Kohle mit der Temperatur ansteigt. Dieses Gesetz hinwiederum kann man erst ermitteln, wenn man die wahre Temperatur der Kohlefäden bei verschiedener Belastung kennt und die ihr entsprechende Lichtstärke in Kerzen gemessen hat.

Tabelle 13.

V	J	$\nu \cdot 10^{12}$	T beobachtet	T berechnet	T beob. — T ber.
21,65	0,351	0,728	1309	1310	+ 1
21,85	0,353	0,737	1310	1315	+ 5
26,85	0,453	0,731	1471	1474	+ 3
26,90	0,454	0,724	1476	1475	− 1
27,50	0,465	0,730	1490	1492	+ 2
27,20	0,459	0,728	1482	1484	+ 2
29,85	0,517	0,724	1565	1564	− 1
31,50	0,531	0,725	1611	1611	± 0
33,60	0,597	0,710	1679	1670	− 9
33,65	0,598	0,711	1680	1672	− 8
		Mittelwert 0,725			

Um dies tun zu können, habe ich daher angenommen, daß gemäß der Tabelle 13 die Kohle des Kohlefadens folgendes Gesamtbestrahlungsgesetz befolgt:

$$E = \int_0^\infty E_\lambda \, d_\lambda = 0{,}725 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 \tag{32}$$

und mit Hilfe desselben die wahre Temperatur des Glühlampenfadens bei verschiedener Belastung berechnet, für welche auf photometrischem Wege durch das LUMMER-BRODHUNsche Photometer[1]) die Lichtstärke in Hefnerkerzen (HK) gemessen worden war. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 14 enthalten.

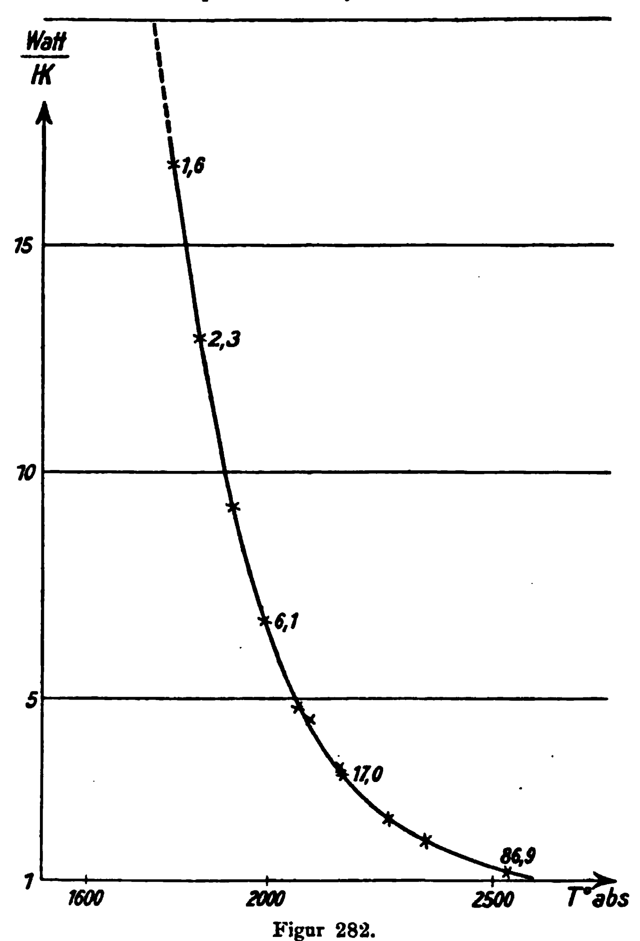
Tabelle 14.

Volt	Amp.	Watt	HK	Watt / HK	T^0 absol.
32,9	0,578	19,02	0,45	41,98	1648°
35,0	0,624	21,84	0,78	28,04	1746°
37,0	0,667	24,68	1,15	21,50	1759°
38,3	0,695	26,62	1,59	16,79	1793°
40,2	0,744	29,91	2,31	12,95	1846°
43,8	0,812	35,57	3,85	9,23	1927°
44,8	0,837	37,50	4,72	7,94	1953°
46,6	0,880	41,01	6,09	6,74	1997°
49,5	0,949	46,98	9,80	4,79	2066°
51,0	0,980	49,98	10,97	4,56	2098°
53,9	1,043	56,22	16,05	3,50	2161°
54,0	1,051	56,75	17,00	3,34	2166°
58,8	1,164	68,44	28,56	2,40	2270°
62,5	1,259	78,69	41,94	1,88	2351°
70,8	1,499	106,1	86,86	1,22	2533°

Um aus diesen Zahlen die wahre Temperatur des Kohlefadens bei jeder beliebigen Belastung (Wattzahl) ermitteln zu können, sind sie in der Fig. 282 graphisch auf-

[1]) O. LUMMER und E. BRODHUN, Ztschr. f. Instrkde. 9. 23—25; 41—50 und 461—465. 1889.

getragen worden. Dabei bedeuten die Abszissen die absolute Temperatur und die Ordinaten die zugehörigen Watts. Gleichzeitig sind für einige Belastungen die Gesamtzahl der ausgestrahlten *HK* an die Kurve gefügt. Man erkennt, daß sich alle berechneten Temperaturen durch eine glatte Kurve verbinden lassen, so daß man aus ihr die wahre Temperatur für jede Wattzahl ablesen kann. Um die



Figur 282.

erhaltenen Temperaturen mit den früher auf indirektem Wege am $\lambda_m \cdot T$ erhaltenen vergleichen zu können, sind in Tabelle 15 die aus der Kurve (Fig. 282) abgelesenen Wertepaare verzeichnet worden. Zugleich sind die zugehörigen ausgestrahlten Hefnerkerzen angegeben, welche aus einer hier nicht reproduzierten Kurve zwischen der Lichtstärke in *HK* und der Wattzahl ermittelt wurden.

Tabelle 15.

Wattzahl	Absol. Temp.	HK
3,0	2195	19,5
3,2	2176	17,6
3,4	2159	15,7
3,6	2143	14,5
3,8	2130	13,4
4,0	2113	12,2
4,2	2102	11,4
4,4	2092	10,7
4,6	2080	10,2

Auf indirektem Wege ist die Temperatur einer normal gebrannten Kohlefadenlampe zuerst von LUMMER-PRINGSHEIM[1]) ermittelt worden. Gehört Kohle inbezug auf seine Strahlungseigenschaften zur Klasse „Schwarzer Körper — Blankes Platin", so läßt sich aus der Lage λ_m des Energiemaximums der normal gebrannten Glühlampe die wahre Temperatur des Glühfadens in zwei Grenzen einschließen (vgl. § 25). Da wir heute wissen, daß Kohle wie ein grauer Körper strahlt und LUMMER-PRINGSHEIM für die Lage des Energiemaximums $\lambda_m = 1{,}4\ \mu$ gefunden hatten, so berechnet sich die wahre Temperatur zu:

$$T = \frac{2940}{1{,}4} = 2100^0 \text{ abs.}$$

Leider ist damals die genaue Wattzahl nicht bestimmt worden. Da die untersuchte Glühlampe aber normal gebrannt wurde, so dürfte die Wattzahl pro HK sicher zwischen 3,5 und 4,5 Watt gelegen haben. Die aus $\lambda_m \cdot T = 2940$ berechnete Temperatur von $T = 2100^0$ abs. stimmt also mit der von mir berechneten Temperatur (vgl. Tabelle 8) überraschend gut überein.

§ 19. Verhältnis der Stromstärken zur Erzielung gleicher Glühtemperaturen eines blanken oder geschwärzten Platinfadens. Wir denken uns den Faden der Platinglühlampe einmal blank, so daß er wie Platin strahlt und das andere Mal seine Oberfläche künstlich geschwärzt, so daß er wie Kohle oder wie der schwarze Körper strahlt, ohne daß seine Leitfähigkeit geändert werde. In den drei Fällen lautet die Gleichung für die Berechnung der Temperatur des Glühfadens:

$$\text{Schwarze Oberfläche:}\quad 0{,}2388\, J_s^2 W_T = 1{,}38 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^4 \qquad (33)$$

$$\text{Kohle-Oberfläche:}\quad 0{,}2388\, J_k^2 W_T = 0{,}725 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^4 \qquad (34)$$

$$\text{Blankes Platin:}\quad 0{,}2388\, J_p^2 W_T = 0{,}000140 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^5 \qquad (35)$$

Da stets die Glühtemperatur T dieselbe sein soll, so ist in allen drei Fällen auch der Widerstand W_T des gleichen Platinfadens bei dieser Temperatur der gleiche. Eo ipso ist die Oberfläche F die gleiche. Wir erhalten also für das Verhältnis des Heizstromes J, um die gleiche Temperatur zu erzielen:

$$\frac{\text{Schwarze Oberfläche}}{\text{Kohle-Oberfläche}} = \frac{J_s}{J_k} = \sqrt{\frac{1{,}38}{0{,}725}} = 1{,}380 \qquad (36)$$

$$\frac{\text{Schwarze Oberfläche}}{\text{Blankes Platin}} = \frac{J_s}{J_p} = \sqrt{\frac{1{,}38}{0{,}000140\ T}} = 99{,}28 \sqrt{\frac{1}{T}}\ . \qquad (37)$$

Während das Stromverhältnis beim schwarzen und grauen Körper (Kohle) konstant ist, variiert dasselbe bei der schwarzen und blanken Platinoberfläche mit der absoluten Temperatur und wird mit steigender Temperatur kleiner. Für $T = 9874$ wird Js/Jp schließlich gleich Eins, ein Zeichen dafür, daß wir es beim Gesetz für die Platinstrahlung mit einem empirischen nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen giltigen Gesetz zu tun haben (vgl. § 23).

Unsere Gleichungen (33—35) erlauben uns aber auch die verschiedenen Temperaturen zu berechnen, welche ein- und derselbe Platinfaden bei gleicher Wattzahl erreichen würde, wenn seine Oberfläche einmal als schwarzer Körper, als Kohle oder als blanker Platin strahlt. Als Beispiel dieser Berechnung wollen wir den Platinfaden der Platinglühlampe (§ 17) zugrunde legen. Für diesen war $F = 0{,}358$ cm².

---

[1]) O. LUMMER und E. PRINGSHEIM, Verhdlgn. d. Deutsch. Physik. Ges. I, 230—235. 1899.

Wählen wir für $J^2 \cdot W_T = J \cdot V$ die in der Tabelle 11 S. 453 enthaltene Wattzahl 5,46 Volt × 0,737 Amp., so ergibt die Berechnung:

Als schwarzer Körper: $T = 1181^0$ abs.
Als Kohle: $T = 1387^0$ abs.
Als blankes Platin: $T = 1805^0$ abs.

während die beobachtete Temperatur 1781^0 abs. ist.

§ 20. Problemstellung in bezug auf die verschiedene Ökonomie der verschiedenen Glühlampentypen. Mit diesem Problem betreten wir ein Gebiet, welches trotz mancher diesbezüglicher Arbeiten noch in den Anfängen steckt und auch durch meine zu diesem Zwecke angestellten Versuche noch keine Lösung gefunden hat. Immerhin scheint mir durch die folgenden Überlegungen und Mitteilungen der Weg angebahnt zu sein, um zum Ziele zu kommen. Es handelt sich hauptsächlich um die Frage, woher die relativ große Ökonomie der modernen Metallfadenlampe bzw. die Unterschiede inbezug auf die Ökonomie zwischen den einzelnen Typen rührt. Ist es die hohe Glühtemperatur oder sind es die Strahlungseigenschaften der glühenden Metallfäden? Bisher war auch die Frage nach dem Unterschiede in der Ökonomie der Kohlenfaden- und Metallfadenlampen kaum sicher zu beantworten. Nachdem erwiesen ist, daß die Glühlampenkohle wie ein grauer Körper mit relativ hoher Strahlungskonstante strahlt (vgl. § 18), dürfte die Frage dadurch zum Teil schon beantwortet sein, zumal wir zeigen werden, daß die Metalle in den Metallfadenlampen sich ähnlich wie blankes Platin verhalten dürften.

Eine sichere Beantwortung dieser für die Technik wichtigen Fragen kann erst erfolgen, wenn es gelungen ist, die Strahlungsgesetze der verschiedenen Metalle (Tantal, Osmium usw.) und die wahre Temperatur der betreffenden Glühfäden zu bestimmen.

Um den Weg kennen zu lernen, auf welchem ein gewisser Anhaltspunkt dafür zu gewinnen ist, daß alle Metalle in ihren Strahlungseigenschaften ähnlich dem blanken Platin sind, müssen wir weit ausholen und eingehen auf die experimentellen und theoretischen Studien üder die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins. Wir wollen uns dabei aber auf das zum Verständnis unseres Problems Notwendigste beschränken.

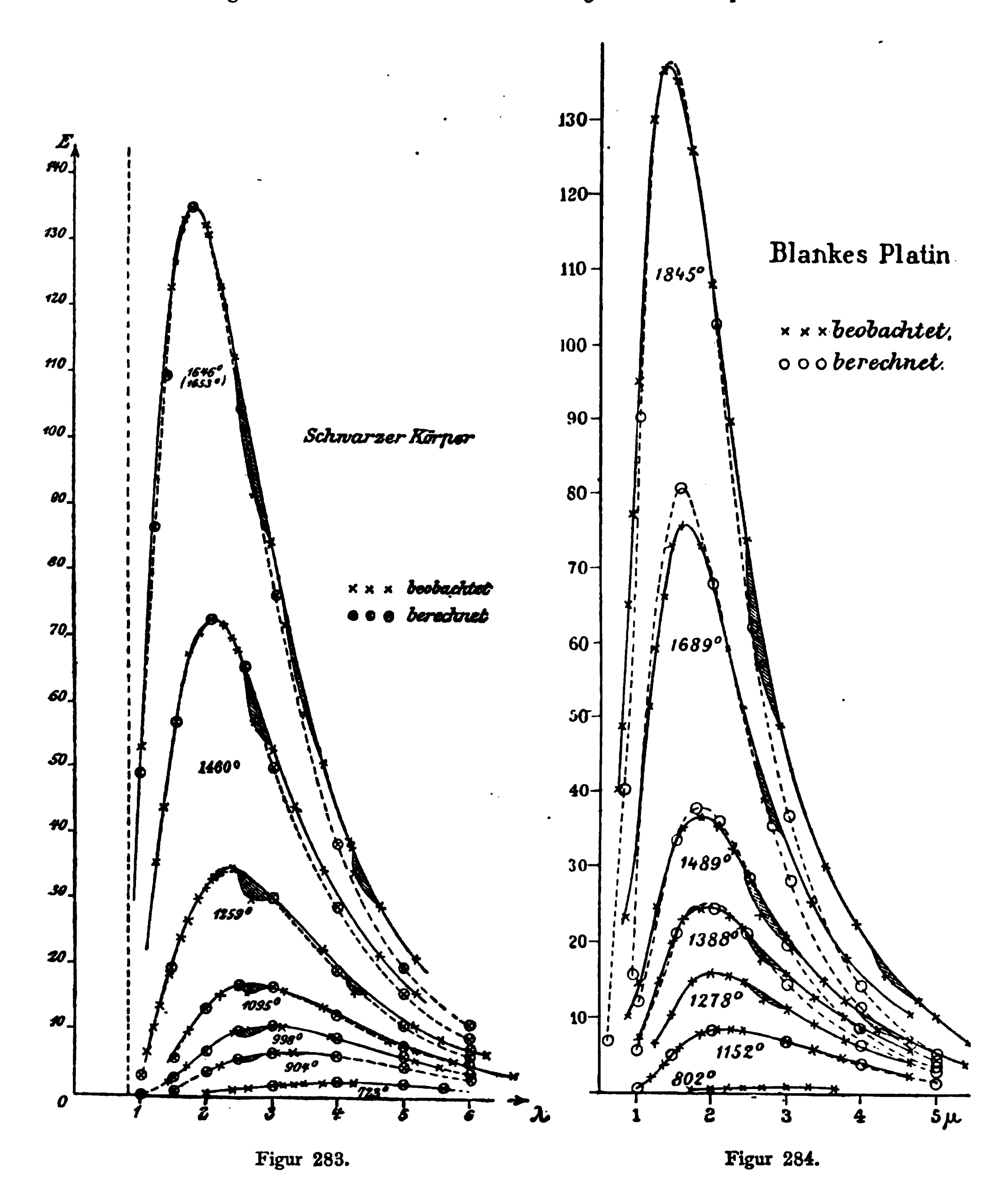
§ 21. Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers. Spektralgleichung von M. Planck. Auch die ersten Messungen über die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers rühren von Lummer-Pringsheim[1]) her. Ihre Versuchsergebnisse sind in Fig. 283 in Gestalt von Kurven wieder-

Tabelle 16.

T absolut	λ_m	S_m	$\lambda_m T$	$\frac{S_m}{T^5}$	T berechnet	Differenzgrad
1646	1,78	270,6	2928	2246	1653,5	+ 7,5
1460,4	2,04	145,0	2979	2184	1460	− 0,4
1259	2,35	68,8	2959	2176	1257,5	− 1,5
1094,5	2,71	34,0	2966	2164	1092,3	− 2,2
998,5	2,96	21,50	2956	2166	996,5	− 2,0
908,5	3,28	13,66	2980	2208	910,1	+ 1,6
723	4,08	4,28	2950	2166	721,5	− 1,5
621,2	4,53	2,026	2814	2190	621,3	+ 0,1
		Mittel	2940	2188		

[1]) O. Lummer und E. Pringsheim, Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. **1.** 23—41 und 215—235. 1899.

gegeben. Es bedeuten die Abszissen die in μ abgetragenen Wellenlängen, während die dazu gehörigen Emissionsvermögen (in willkürlichem Maße) als Ordinaten aufgetragen sind. Bis auf einen konstanten Faktor sind diese Kurven also identisch mit den Energiekurven der schwarzen Strahlung im Normalspektrum. Aus den



Figur 283. Figur 284.

Originalkurven wurden die Lage (λ_m) des Energiemaximums (S_m) jeder Kurve bestimmt und mit Hilfe der zugehörigen absoluten Temperatur T die Produkte $\lambda_m \cdot T$ und $S_m \cdot T^{-5}$ gebildet, die in Tabelle 16 verzeichnet sind. Mit Hilfe des Mittelwertes von $\lambda_m \cdot T$ sind die in Kolumne 6 stehenden Temperaturen berechnet,

welche von den beobachteten so wenig abweichen (siehe letzte Kolumne), daß aus diesen Beobachtungen die Gültigkeit folgender Strahlungsgesetze erwiesen ist:

1. Das Produkt aus der absoluten Temperatur und der Wellenlänge, bei welcher die Energie ihr Maximum hat, ist konstant.

2. Die maximale Energie ist proportional der fünften Potenz der absoluten Temperatur.

In mathematischer Form lauten diese Gesetze:

$$\lambda_m \cdot T = \text{konst.} = 2940 \qquad (38)$$

$$S_m \cdot T^{-5} = \text{Konstans} \;. \qquad (39)$$

Bekanntlich wurden diese beiden auf das Energiemaximum der schwarzen Strahlung bezüglichen Gesetze von W. Wien[1]) auf theoretischem Wege abgeleitet, noch ehe sie durch die Paschenschen Versuche[2]) an Eisenoxyd, Ruß etc. wahrscheinlich gemacht und durch unsere Versuche am schwarzen Körper erwiesen wurden.

W. Wien hatte auch eine Spektralgleichung für die schwarze Strahlung aufgestellt. Ohne hier auf eine Kritik der theoretischen Herleitung einzugehen, sei erwähnt, daß die Wiensche Spektralgleichung schon durch die allerersten Versuche von Lummer-Pringsheim erschüttert wurde. Es zeigten sich systematische Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung, die mit der Wellenlänge und Temperatur stiegen. Die Ausdehnung unserer Versuche auf ein größeres Wellenlängengebiet (bis 18 μ) erhöhten die Abweichungen bei langen Wellen und hohen Temperaturen bis zu 50%, so daß damit die Wiensche Spektralgleichung als ungültig erwiesen war. Sie stellt unsere Beobachtungen nur da richtig dar, wo das Produkt $\lambda T < 3000$ ist.

Relativ genau wurden unsere Beobachtungsresultate durch die von Lummer-Jahnke[3]) aufgestellte Spektralgleichung dargestellt.

Allgemein anerkannt ist heute die Spektralgleichung, welche M. Planck[4]) aufstellte und später durch eine originelle, geistreiche und fruchtbringenee Theorie gestützt hat. Bedeutet $S_{\lambda T}$ die schwarze Strahlungsenergie für die Wellenlänge λ (genauer das Gebiet $d\lambda$) bei der abs. Temperatur T, sind C und c Konstanten und bedeutet e die Basis der natürlichen Logarithmen, so lautet die Planckesche Spektralgleichung:

$$S_{\lambda T} = C\lambda^{-5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1} \qquad (40)$$

Diese Plancksche Gleichung geht in die Wiensche über, wenn man im Nenner des Quotienten die Eins fortläßt.

Da die Plancksche Spektralgleichung auch die später angestellten Versuche von Rubens und Kurlbaum[5]) über die Abhängigkeit der schwarzen Strahlung für sehr lange Wellen (Reststrahlen) von der Temperatur darstellt und auch im Sichtbaren gültig ist, so kann sie als die vorläufig richtigste Spektralgleichung des schwarzen Körpers gelten. Natürlich enthält sie, wie jede Spektralgleichung es muß, auch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz der Gesamtstrahlung und die auf das Energiemaximum bezüglichen Wienschen Gesetze.

---

[1]) W. Wien, Berl. Ber. 1893. 55—62; Wied. Ann. 52. 132—165. 1894. Vgl. auch die Herleitung von M. Thiesen, Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. 2. 65—70. 1900.

[2]) Paschen, Berl. Ber. 1899. 405. 959.

[3]) O. Lummer und E. Jahnke, Ann. d. Phys. 3. 283—297. 1900.

[4]) M. Planck, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 2. 202. 237. 1900. — Ann. 1. 116. 719. 1900; Ann. 4. 553. 1901.

[5]) Rubens u. Kurlbaum, Berl. Ber. 41. 929. 1900. — Ann. 4. 649. 1901.

§ 22. Energieverteilung im Spektrum des blanken Platins. Mit Hilfe des im § 16 beschriebenen Platinkastens haben LUMMER-PRINGSHEIM[1]) auch die Energieverteilung im Spektrum des blanken Platins gemessen. Ihr Beobachtungsmaterial ist in Fig. 284 in Gestalt von Emissionskurven wiedergegeben, aus denen die in Tabelle 17 mitgeteilten Werte der maximalen Strahlungsenergien E_m und der Lage λ_m desselben gefunden wurden. Mit Hilfe des Mittelwertes von $E_m \cdot T^{-6}$

Tabelle 17.

Absolute Temperatur	λ_m	E_m	$A = \lambda_m \cdot T$	$B = E_m \cdot T^{-6}$	$T = \sqrt[6]{E_m/B}$ mittel	Differenz
802°	(3,20)	0,94	(2566)	$3544 \cdot 10^{-21}$	804,6°	+ 2,6°
1152	2,25	8,40	2592	$3595 \cdot 10^{-21}$	1158	+ 6,0
1278	2,02	15,79	2582	$3624 \cdot 10^{-21}$	1287	+ 9,0
1388	1,90	24,41	2637	$3414 \cdot 10^{-21}$	1387	− 1,0
1489	1,80	36,36	2680	$3336 \cdot 10^{-21}$	1479	− 10,0
1689	1,59	75,96	2685	$3348 \cdot 10^{-21}$	1672	− 17,0
1845	1,40	137,0	2581	$3473 \cdot 10^{-21}$	1844,7	− 0,3
		Mittel:	2626	$3476 \cdot 10^{-21}$		

sind die in der 6. Kolumne stehenden Temperaturen berechnet worden. Wie die Tabelle lehrt, gelten innerhalb des beobachteten Temperaturintervalls auch für blankes („technisch reines“) Platin ähnliche einfache Gesetze, wie für die schwarze Strahlung:

1. Das Produkt aus der absoluten Temperatur und der Wellenlänge, bei welcher die Energie ihr Maximum hat, ist konstant.

2. Die maximale Energie ist proportional zur sechsten Potenz der absoluten Temperatur. In mathematischer Form lauten diese Gesetze:

$$\lambda_m \cdot T = 2630 \tag{41}$$

$$E_m \cdot T^{-6} = \text{konst.} \tag{42}$$

Die Energieverteilung wird genügend genau wiedergegeben durch die LUMMER-JAHNKEsche[2]) Spektralgleichung:

$$E_{\lambda T} = C \cdot T^{6-\mu} \cdot \lambda^{-\mu} \cdot e^{-\frac{c}{(\lambda T)^{\nu}}} \tag{43}$$

für die Wertepaare $\mu = 5{,}3$ und $\nu = 1$. Damit ist zugleich erwiesen, daß die Gesamtstrahlung des blanken Platins proportional zur fünften Potenz der absoluten Temperatur ist, so daß außer den obigen Beziehungen gilt:

$$E = \int_0^\infty E_\lambda \, d\lambda = \text{const.} \cdot T^5 \tag{44}$$

in Übereinstimmung mit den direkten Versuchen von LUMMER-KURLBAUM[3]) über die Gesamtstrahlung von Platin.

§ 23. Theoretische Herleitung der Strahlungsgesetze für Platin und die anderen edlen Metalle. Da für die in den Glühlampen strahlenden Metalle Tantal, Wolfram und Osmium die Strahlungsgesetze nicht direkt ermittelt sind, so ist es mit Freuden zu begrüßen, daß sich ihre Gesetze auf theoretischem Wege

[1]) O. LUMMER und E. PRINGSHEIM, Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. **1.** 226—235. 1899.
[2]) O. LUMMER und E. JAHNKE, Ann. d. Phys. **3.** 283—297. 1900.
[3]) LUMMER-KURLBAUM, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **19.** 106. 1898; LUMMER-PRINGSHEIM, Verh. **1.** 215. 1900.

haben erschließen lassen. Die betreffende Theorie rührt von Aschkinass[1]) her und geht von der für undurchlässige Substanzen (Metalle) gültigen Kirchhoffschen Beziehung (Gleichung 20 im § 13) aus:

$$\left[E_\lambda = \frac{100 - R_\lambda}{100} S_\lambda\right]_T \tag{45}$$

in welcher R_λ das in Prozenten angegebene Reflexionsvermögen des Metalles und E_λ bzw. S_λ das Emissionsvermögen des Metalles bzw. des schwarzen Körpers bedeuten, sämtliche Größen bezogen auf die gleiche Wellenlänge λ und die gleiche Temperatur T.

Die relative Einfachheit der Platingesetze ließ vermuten, daß bei ihm auch R_λ in einfacher Beziehung zu λ und T stehen muß. Daß man aus den Beobachtungen am Platin und am schwarzen Körper tatsächlich mit Hilfe der Beziehung (45) das Reflexionsvermögen $R_{\lambda T}$ des Platins errechnen kann, hat Königsberger[2]) in einer interessanten Studie gezeigt. Später haben Hagen und Rubens[3]) durch exakte und glänzende experimentelle Untersuchungen über das Reflexionsvermögen der Metalle und einiger Legierungen gefunden, daß tatsächlich für das Reflexionsvermögen der Metalle eine einheitliche Beziehung zur Wellenlänge und Temperatur besteht, wie sie von der elektromagnetischen Theorie[4]) gefordert wird. Gemäß dieser soll ganz allgemein gelten:

$$100 - R_\lambda = \frac{36{,}5}{\sqrt{\varkappa\,\lambda}} \tag{46}$$

wenn mit K der reziproke Widerstand des Metalles von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bezeichnet wird. Hagen und Rubens beobachten direkt das Produkt $(100 - R_\lambda)\sqrt{\varkappa} = 36{,}5/\sqrt{\lambda}$, welches für jede Wellenlänge λ eine ihr eigentümliche Konstante (C_λ) sein sollte. Außerdem läßt sich $C_\lambda = 36{,}5/\sqrt{\lambda}$ direkt berechnen.

Die Theorie stimmt mit der Beobachtung bis zu Wellen von 4 μ herab noch recht gut überein, während für die langen Wellen die Übereinstimmung geradezu als glänzend zu bezeichnen ist. Für die langen Wellen gibt die Maxwellsche Theorie auch die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens bzw. Emissionsvermögens von der Temperatur, wie Hagen und Rubens zeigten, überraschend gut wieder. Somit folgt, daß die Maxwellsche Gleichung (46) für Wellen größer als 4 μ als gültig anzusehen ist, während sie für kleinere Wellen, zumal im sichtbaren Spektrum vollständig versagt. Für die sichtbaren Wellen scheint nach den vielen vorliegenden Versuchen das Reflexionsvermögen von der Temperatur so gut wie unabhängig zu sein.[5])

Gleichwohl wollen wir mit Aschkinass annehmen, es habe die Hagen-Rubenssche bzw. Maxwellsche Beziehung (46) allgemeine Gültigkeit. Dann kann bei Benutzung derselben also gesetzt werden:

$$\left[E_\lambda = \frac{100 - R_\lambda}{100} S_\lambda = \frac{0{,}365}{\sqrt{\lambda\varkappa}} S_\lambda\right]_T \tag{47}$$

---

[1]) Aschkinass, Ann. d. Phys. **17**. 960. 1905.

[2]) Königsberger, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **1**. 249—252. 1899.

[3]) Hagen und Rubens, Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. **5**. 113 u. 145. 1903; Berl. Ber. 1903. p. 269 u 410; Ann. d. Phys. **11**. 873. 1903.

[4]) P. Drude, „Physik des Äthers" 1894. p. 574. Formel 66 und M. Planck, Berl. Ber. 1903. p. 278.

[5]) P. Drude, Ann. d. Phys. **39**. 538. 1890; Pflüger, Ann. d. Phys. **58**. 493. 1896; Laue und Martens, Phys. Ztschr. **8**. 853. 1907.

oder wenn wir für S_λ die Spektralgleichung von PLANCK für die schwarze Strahlung einsetzen (§ 21):

$$E_{\lambda T} = \frac{0{,}365}{\sqrt{\lambda \varkappa}} C \cdot \lambda^{-5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1} \tag{48}$$

Statt der Größe $\varkappa$ wollen wir den spezifischen Widerstand s einführen, welcher bei der abs. Temp. T mit s_T bezeichnet werde. Dann wird allgemein jede Metallstrahlung dargestellt durch:

$$E_{\lambda T} = C \cdot 0{,}365 \sqrt{s_T}\, \lambda^{-5{,}5} \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1} \tag{49}$$

Um die Beziehung zwischen der Wellenlänge λ_m des Energiemaximums E_m und der abs. Temperatur T zu finden, brauchen wir nur $\partial E / \partial \lambda = 0$ zu bilden, wobei natürlich s_T und T als konstant zu gelten haben.

Man erhält dadurch das Verschiebungsgesetz für die Platinstrahlung:

$$\frac{c}{\lambda_m T} = 5{,}477 \tag{50}$$

wo gemäß den LUMMER-PRINGSHEIMschen Versuchen für den schwarzen Körper zu setzen ist:

$$c = 14600^{1)} \tag{51}$$

so daß wird:

$$\lambda_m T = \frac{c}{5{,}477} = \frac{14600}{5{,}477} = 2666 \tag{52}$$

Die Platinbeobachtungen von LUMMER-PRINGSHEIM führten für $\lambda_m T$ zum Mittelwert 2630, so daß also Theorie und Beobachtung über Erwarten gut miteinander im Einklang stehen, zumal wenn man bedenkt, daß bei den Beobachtungen λ_m von 1,4 μ bis 3,2 μ variierte, entsprechend einem Temperaturintervall von 800° abs. bis 1850 ° abs., also in einem Gebiete von Wellen, für welche die benutzte HAGEN-RUBENsche Beziehung gar keine Gültigkeit beanspruchen kann.

Aus der Verbindung der Gesetze (49) und (52) folgt ferner

$$E_{max} = C \cdot 2{,}204 \cdot 10^{-22} \sqrt{s_T} \cdot T^{5{,}5} \tag{53}$$

und

$$E = \int E_\lambda \, d\lambda = C \cdot 8{,}156 \cdot 10^{-19} \sqrt{s_T} \cdot T^{4{,}5} \tag{54}$$

In erster Annäherung gilt für Platin und verschiedene andere edle Metalle die Beziehung:

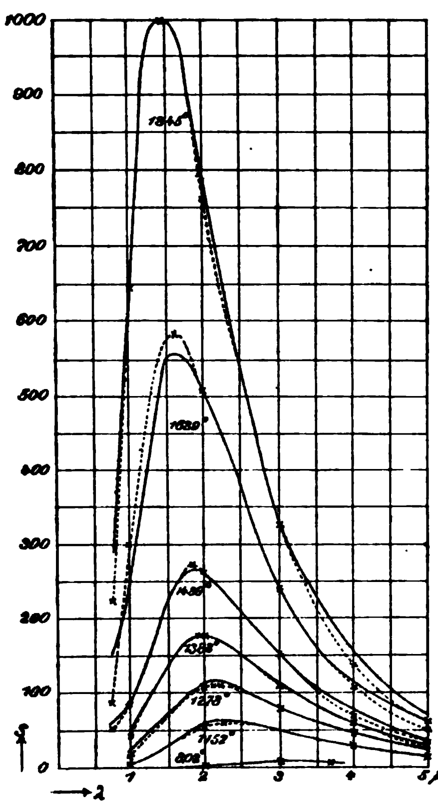
$$s_T = s_0 \cdot \frac{T}{273} \tag{55}$$

wenn mit s_0 der spezifische Widerstand bei 0° C. bezeichnet wird. Soweit diese Beziehung gilt, erhalten wir also folgende Strahlungsgleichungen für alle Metalle:

$$E_{\lambda T} = C \cdot 0{,}0221 \sqrt{s_0 T}\, \lambda^{-5{,}5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1} \tag{56}$$

---

[1]) Nach den neuesten Bestimmungen von WARBURG und LEITHÄUSER, Ann. d. Phys. **40**. 609. 1913 ist der Wert c von den experimentellen Bedingungen abhängig. Ihr bester Wert ist 14370. Außerdem ist c noch von vielen anderen Beobachtern bestimmt worden.



Figur 285.

$$E_m = C \cdot 1{,}834 \cdot 10^{-23} \sqrt{s_0} \cdot T^6 \tag{57}$$

$$\int_0^\infty E_\lambda d\lambda = C \cdot 4{,}936 \cdot 10^{-20} \sqrt{s_0} \cdot T^5 \,, \tag{58}$$

wo C und c die Konstanten des Planckschen Gesetzes sind. Tatsächlich stehen die Gesetze (75) und (58), gemäß denen die maximale Strahlung zur sechsten und die Gesamtstrahlung zur fünften Potenz fortschreiten soll, im Einklang mit den früher mitgeteilten Beobachtungsergebnissen am Platin.

Die Spektralgleichung für $E_{\lambda T}$ gibt für den Platinwert von $s_0 = 0{,}108$ aber auch die beobachtete Energieverteilung im Spektrum des Platins überraschend genau wieder, wie die Fig. 285 erkennen läßt, in welcher die gestrichelt gezeichneten Kurven gemäß dieser Gleichung berechnet sind.

Die Gültigkeit der Theorie geht aber noch weiter. Es folgt aus dem erhaltenen Gleichungssystem nämlich:

$$S_m / E_m = \frac{2396}{T\sqrt{s_0}} \tag{59}$$

und

$$\frac{\int_0^\infty S_\lambda \, d\lambda}{\int_0^\infty E_\lambda \, d\lambda} = \frac{2895}{T\sqrt{s_0}} \,. \tag{60}$$

In bezug auf Platin ist $s_0 = 0{,}108$, so daß wir für das Verhältnis der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers zu demjenigen des Platins pro Flächeneinheit und Zeiteinheit, wenn T_2 die absolute Temperatur des Strahlers und T_1 die absolute Temperatur des Bolometers ist, erhalten:

$$\frac{2895}{\sqrt{s_0}} \cdot \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2^5 - T_1^5} = 8810 \frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2^5 - T_1^5} \,. \tag{61}$$

Diese Verhältnisse sind, wie wir sahen, von Lummer-Kurlbaum direkt gemessen worden (§ 16) und zwar für die Bolometertemperatur $T_1 = 290^0$ abs. bei den in Tabelle 18 angeführten Strahlungstemperaturen T_2. Die für diese Temperaturen

Tabelle 18.

T_2 abs.	beobachtet	berechnet
492	25,5	16,9
654	16,7	13,2
795	13,4	10,9
1108	9,0	7,9
1481	6,5	5,9
1761	5,6	5,0

von ASCHKINASS berechneten Verhältnisse stimmen auffallenderweise bei den höheren Temperaturen besser mit den beobachteten überein als bei den tieferen, obwohl für erstere die HAGEN-RUBENsche Beziehung keinen Anspruch auf Gültigkeit erheben kann. Abgesehen hiervon muß man staunen, wie genau durch die Theorie auch diese Strahlungsverhältnisse wiedergegeben werden. Selbstverständlich kommt auch der ASCHKINASSschen Theorie keine allgemeine Gültigkeit zu, da sie zu unmöglichen Konsequenzen führt. Gleichwohl wollen wir die zuletzt abgeleiteten Gesetze extrapolieren, wodurch wir erhalten:

$$S_m = E_m \quad \text{für} \quad T\sqrt{s_0} = 2396$$

und

$$\int_0^\infty S_\lambda \, d\lambda = \int_0^\infty E_\lambda \, d\lambda \quad \text{für} \quad T\sqrt{s_0} = 2895 \quad ,$$

also für Platin ($s_0 = 0{,}108$):

$$T = 7290^0 \text{ abs.} \quad \text{bzw.} \quad T = 8810^0 \text{ abs.} \quad ,$$

d. h. gemäß der Theorie würde Platin bei etwa 7200° abs. die gleiche maximale und bei etwa 8700° abs. die gleiche gesamte Strahlung pro Flächeneinheit liefern wie der schwarze Körper. In Wirklichkeit kann dies bei keiner noch so hohen Temperatur eintreten. Vgl. § **19**.

§ 24. Gesamtstrahlung von verschiedenen Metallen (Tantal, Osmium usw.) gemäß der Aschkinasschen Theorie und die Temperaturbestimmung der Fäden in den Metallfadenlampen. Da die ASCHKINASSsche Theorie für Platin die Beobachtungen so vollkommen wiedergibt und zwar bis zu den höchsten beobachteten Temperaturen, so wollen wir dieselbe auch bei denjenigen Metallen zu Rate ziehen, für welche keine Beobachtungen vorliegen. Uns interessiert hierbei lediglich die Gesamtstrahlung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und die Konstante des Gesamtstrahlungsgesetzes. Gemäß der Theorie von ASCHKINASS besteht zwischen der Gesamtstrahlung E eines beliebigen Metalles und derjenigen S des schwarzen Körpers die Beziehung (§ 23):

$$E = \frac{T\sqrt{s_0}}{2895} S$$

oder in Verbindung mit dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetze ($S = \sigma T^4$) die Beziehung:

$$E = \frac{\sqrt{s_0}}{2895} \sigma \cdot T^5 \tag{62}$$

wo s_0 der spezifische Widerstand des betreffenden Metalles ist. Kennen wir für ein Metall den Wert von s_0, so gibt uns Gleichung (62) sein Gesamtstrahlungsgesetz und dessen Strahlungskonstante in absolutem Maße, da ja σ bekannt ist.

Um die Richtigkeit dieser Methode zu erweisen, habe ich wieder Platin als Beispiel gewählt. Für dieses ist $s_0 = 0{,}108$, also erhalten wir für die Gesamtstrahlung von Platin:

$$E = 0{,}000157 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \tag{63}$$

während die diesbezüglichen Versuche von LUMMER-KURLBAUM (§ 16) ergaben:

$$E = 0{,}000140 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \quad . \tag{64}$$

Die Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung ist also wiederum recht befriedigend. Die Abweichung zwischen beiden Strahlungskonstanten von rund

10% fällt bei unserem Problem umsoweniger ins Gewicht, als ja bei der Temperaturbestimmung gemäß der Gleichung (63) und (64):

$$0{,}2388\, V \cdot J = 0{,}000157 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^5$$

bzw.

$$0{,}2388\, V \cdot J = 0{,}000140 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^5$$

der Wert der Konstanten (0,000157 bzw. 0,000140) nur mit der fünften Wurzel in die berechnete Temperatur eingeht. Da beide Konstanten um 10% abweichen, so differieren die aus ihnen berechneten Temperaturen nur etwas über 2%.

In der folgenden Tabelle 19 sind die im § 17 angeführten und schon einmal berechneten Platinversuche nochmals aufgeführt. Die Temperaturen sind hier

Tabelle 19.

Volt	Ampere	T^0 abs. beobachtet	T berechnet mit $\mu_1 = 0{,}000140$	T berechnet mit $\mu_2 = 0{,}000157$	$T_{ber.} - T_{beob.}$ μ_1	$T_{ber.} - T_{beob.}$ μ_2	μ berechnet	T ber. mit $\mu = 0{,}000153$	$T_{ber.} - T_{beob.}$ mit $\mu = 0{,}000153$
2,105	0,3765	1268	1304°	1275°	+ 36°	+ 7°	0,000161	1281°	+ 13°
2,990	0,4835	1445	1471°	1438°	+ 26°	− 7°	0,000153	1445°	± 0°
3,670	0,5577	1554	1577°	1538°	+ 23°	− 16°	0,000151	1549°	− 5°
4,625	0,6535	1680	1705°	1666°	+ 25°	− 14°	0,000151	1675°	− 5°
5,460	0,7370	1781	1805°	1764°	+ 24°	− 17°	0,000150	1773°	− 8°
					Mittelwert		0,000153		

mit dem Werte $\mu_1 = 0{,}000140$ und dem aus der Aschkinassschen Theorie folgenden Werte $\mu_2 = 0{,}000157$ berechnet worden. Außerdem ist der Wert μ aus jeder Beobachtung berechnet und mit dem Mittelwert dieser μ's die Temperatur berechnet worden. Die kleinen Differenzen in der letzten Kolumne lehren, daß die Versuche recht gut mit dem Aschkinassschen Werte $\mu_2 = 0{,}000157$ und noch besser mit dem beobachteten Mittelwerte $\mu = 0{,}000153$ dargestellt werden können. Demnach dürfen wir zur Berechnung der wahren Temperatur der Glühfäden in Platinglühlampen die folgende Gleichung benutzen:

$$0{,}2388\, V \cdot J = 0{,}000153 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^5 . \tag{65}$$

Die Aschkinasssche Konstante μ_2 kommt also dem wahren Wert (0,000153) näher als die Lummer-Kurlbaumsche Konstante μ_1. Dies berechtigt uns in Ermangelung experimentellen Materials aus der Aschkinassschen Theorie das Gesamtstrahlungsgesetz auch für die anderen Metalle zu ermitteln. Setzen wir für Tantal $s_0 = 0{,}146$[1]) und für Osmium $s_0 = 0{,}095$[2]) aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen in die Gleichung 58 ein, so erhalten wir für die Gesamtstrahlung:

$$\text{Tantal:}\ E = 0{,}000182 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \tag{66}$$

$$\text{Osminium:}\ E = 0{,}000147 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 \tag{67}$$

Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß diese Gleichungen nur dann richtige Werte liefern, wenn für die betreffenden Metalle die gemachte Annahme über die Änderung des Leitungswiderstandes mit der Temperatur gilt, d. h. wenn für diesen die Beziehung $s_T = s_0 \cdot T/273$ richtig ist. Die bisher bestimmten Temperaturkoeffizienten sind aber nicht einmal für Platin miteinander im Einklang; für höhere

[1]) v. Pirani, Ztschr. f. Elektrochemie 15. 969. 1909.
[2]) Blau, E. T. Z. 25. 198. 1905.

Temperaturen fehlen die Bestimmungen fast ganz. So ist der Temperaturkoeffizient für Platin zwischen 0 und 100° nach DEWAR: 0,003669 und nach JÄGER und DIESSELHORST 0,003840; für das Intervall von 0 bis 500° nach HOLBORN 0,003945—$0{,}0^6 584 \cdot t$ und nach CHAPPUIS und HARKER 0,003922—$0{,}0^6 585 \cdot t$. Eine Bestimmung bis zu hohen Temperaturen ist von PIRANI ausgeführt worden, welcher für das Intervall von 20 bis 700° den Koeffizienten zu 0,0034 findet, zwischen 700 und 1000° zu 0,0031 und zwischen 1400 und 1500° zu 0,0023.

Ich hoffe durch Anwendung der neuen Methode zur Bestimmung der wahren Temperatur der Platinglühfäden und gleichzeitige Widerstandsmessungen auch den Temperaturkoeffizienten von Platin etc. genauer als bisher und innerhalb eines größeren Temperaturintervalles bestimmen zu können.

In bezug auf Wolfram liegen die Versuche von SOMMERVILLE und PIRANI usw. vor Nach beiden Beobachtern steigt der Temperaturkoeffizient von 0,0042 bzw. 0,0046 bei Zimmertemperatur auf 0,0055 bzw. 0,0089 bei 1000°. PIRANI hat auch den Temperaturkoeffizienten von Tantal bestimmt und gefunden, daß derselbe von 0,0033 beim Intervall 20 bis 100° fällt bis auf 0,0018 bei 1700—1800° und von da an wieder bis auf 0,0042 bei 1900—2000° ansteigt.

Solange nicht weiteres Beobachtungsmaterial vorliegt, sind wir daher gezwungen, die ASCHKINASSsche Theorie als Ausgangspunkt zu nehmen, um wenigstens eine erste Annäherung für die Temperaturbestimmung zu erhalten. Wir nehmen also an, daß die verschiedenen Metalle Tantal, Osmium und Wolfram den konstanten Temperaturkoeffizienten $^1/_{273}$ besitzen, so daß wir aus dem spezifischen Widerstande s_0 die Gesetze der Gesamtstrahlung berechnen können (vgl. die Gleichungen 60, 62). Dann werden die Formeln zur Berechnung der Glühtemperatur für:

$$\text{Tantal: } 0{,}2388 \cdot V \cdot J = 0{,}000182 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^5 \;.$$

$$\text{Osmium: } 0{,}2388 \cdot V \cdot J = 0{,}000147 \cdot 10^{-12} \cdot F \cdot T^5 \;.$$

wo wie früher F die Oberfläche der Glühfäden bedeutet.

Zunächst wollen wir auch hier von einer Messung und Berechnung der Temperatur bei einer Platinglühlampe ausgehen und dann annehmen, der Platinfaden strahle wie Tantal oder Osmium. Dabei gehen wir von der Tabelle 11 auf p. 453 aus und nehmen die Belastung 5,46 Volt × 0,737 Amp., für welche die beobachtete Temperatur 1781° abs. war, während die Berechnung ergibt:

Als Platin: $T = 1805°$ abs. nach LUMMER-KURLBAUM
$T = 1764°$ abs. nach ASCHKINASS
Als Tantal: $T = 1713°$ abs.
Als Osmium: $T = 1788°$ abs.

§ 25. Bestimmung der oberen und unteren Grenze der Temperatur elektrisch geglühter Fäden aus der Lage des Energiemaximums im Spektrum. Hat man von einem Strahlungskörper unbekannter Temperatur eine Energiekurve bolometrisch bestimmt, so kann man aus ihr die Lage λ_m des Energiemaximums ermitteln. Ist der Strahlungskörper schwarz, so ergibt sich seine wahre Temperatur aus der Beziehung $\lambda_m\, T = 2940$ (§ 21) zu:

$$T = \frac{2940}{\lambda_m} \tag{68}$$

Ist der Strahlunsgkörper blankes Platin, so folgt seine wahre Temperatur aus der Beziehung $\lambda_m\, T = 2630$ (§ 22) zu:

$$T = \frac{2630}{\lambda_m} \tag{69}$$

Liegen die Strahlungseigenschaften des Temperaturstrahlers zwischen denen des schwarzen Körpers und des blanken Platins, so liegt auch seine wahre Temperatur zwischen den Grenzen:

$$T_{max} = \frac{2940}{\lambda_m} \quad \text{und} \quad T_{min} = \frac{2630}{\lambda_m} .$$

Diese Methode wurde von Lummer-Pringsheim begründet und benutzt, um zum ersten Male die Temperatur der in folgender Tabelle 19 verzeichneten Lichtquellen zu bestimmen.

Tabelle 19.

Strahlungsquelle	λ_{max}	T_{max}	T_{min}
Bogenlampe	0,7 μ	4200° abs.	3750° abs.
Nernstlampe	1,2 μ	2450° „	2200° „
Gasglühlicht	1,2 μ	2450° „	2200° „
Glühlampe mit Kohlefaden	1,4 μ	2100° „	1875° „
Kerze	1,5 μ	1960° „	1750° „
Argandlampe.	1,55 μ	1900° „	1700° „

Nach den im § 18 mitgeteilten neueren Versuchen von mir ist kein Zweifel mehr darüber, daß die Kohle in der Kohlenfadenlampe und wohl auch in der Bogenlampe zu der Strahlungsklasse „Schwarzer Körper — Platin" gehört, da sie ja als grauer Körper erkannt ist. Darnach muß sogar die maximale Temperatur der Kohlenfadenlampe (2100° abs.) als die wahre Temperatur angesprochen werden, da ja ein schwarzer und ein grauer Körper gleicher Temperatur auch das Energiemaximum an der gleichen Stelle λ_m besitzen.

In bezug auf die in Flammen leuchtenden Kohlepartikelchen will Kurlbaum nachgewiesen haben, daß sie nicht zur Klasse „Schwarzer Körper — Platin" gehören, da sie selektiver als Platin strahlen.

Ebenso ist von Rubens nachgewiesen worden, daß der Auerstrumpf eine ausgeprägte selektive Emission besitzt, so daß unsere Temperaturbestimmung nur als rohe Annäherung gelten kann.

In bezug auf die Nernstlampe zweifelt Coblentz[1]) die Gültigkeit der gemachten Annahme an. Tatsächlich besitzt nach Coblentz die Energiekurve des Nernstfadens keinen kontinuierlichen Verlauf, sondern zeigt Zacken. Da aber bei normaler Belastung auch nach Coblentz die Energiekurve einen glatten auf- und absteigenden Ast aufweist und sich nahe mit derjenigen des schwarzen Körpers gleicher Temperatur (aus $\lambda_m T$ bestimmt) deckt, so dürfte die Glühtemperatur des normal belasteten Nernststiftes wohl immer noch in den von uns bestimmten Grenzen (2450° abs. und 2200° abs.) liegen.

§ 26. Optische Pyrometrie. Die Kenntnis der Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers und des blanken Platins einerseits und die Messungen über das Fortschreiten der Strahlungsenergie einer Wellenlänge mit der Temperatur andererseits haben die Grundlage geschaffen, die Temperatur von Temperaturstrahlern auf photometrischem Wege zu bestimmen. Erst hierdurch haben wir auch die Mittel erhalten, das Zöllnersche Problem zu behandeln (§ 5).

I. Fortschreiten der gesamten Lichtstrahlung mit der Temperatur. Mit Hilfe des Platinkastens (§ 16) haben Lummer-Kurlbaum[2]) zuerst zeigen können,

[1]) C. Coblentz, „Selektive Radiation from the Nernst Glower". Bull. Bur. of Stand. Washington. **4**. No. 4. 533—551. 1908. Vgl. auch Kurlbaum und Schultze, Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. **5**. 428. 1903.

[2]) O. Lummer und F. Kurlbaum, Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. **2**. 89—92. 1900.

wie die Lichtstrahlung mit der Temperatur ansteigt. Bezeichnen wir mit L_1 bzw. L_2 die vom blanken Platin bei der abs. Temperatur T_1 bzw. T_2 pro Flächeneinheit ausgestrahlte Lichtmenge, so gilt die Beziehung:

$$\frac{L_1}{L_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^x \tag{70}$$

wo die Potenz x für ein kleines Temperaturintervall $(T_1—T_2)$ die aus der Tabelle 20 ersichtlichen Werte besitzt:

Tabelle 20.

T_1 abs.	900	1000	1100	1200	1400	1600	1900
x	30	25	21	19	18	15	14

Die Lichtstrahlung von Platin schreitet also selbst bei 1900° abs. immer noch zur 14. Potenz der absoluten Temperatur fort[1]), woraus folgt, daß man aus dem Verschwinden des Platinfadens einer Platinglühlampe auf dem Platinkasten (§ 17) auch bei ungenauer Photometrie sehr genau auf die Temperaturgleichheit schließen kann.

Für den schwarzen Körper zeigte sich nach LUMMER-PRINGSHEIM[2]) ein ähnlich schnelles Ansteigen der Lichtstärke mit der Temperatur. Diese Beobachter fanden, daß die Lichtstärke pro qmm einer schwarzen Fläche in Hefnerkerzen beträgt:

Bei 1175° C etwa 0,0042 HK
„ 1325° C „ 0,0220 „
„ 1435° C „ 0,0635 „

woraus durch Extrapolation folgen würde:

Bei 1500° C etwa 0,1 HK
„ 1700° C „ 0,5 „
„ 1800° C „ 1,0 „

II. Isochromaten. Eine Kurve, welche angibt, wie die Strahlungsenergie einer Welle mit der Temperatur fortschreitet, heißt „Isochromate". Im sichtbaren Gebiete sind solche Isochromaten zuerst von WANNER und PASCHEN[3]) bzw. WANNER[4]) bestimmt worden: Trägt man nach ihrem Vorgang als Abszisse die reziproke abs. Temp. und als Ordinate den Logarithmus der zugehörigen Lichtstrahlung auf, so erhält man eine sogen. „logarithmische isochromatische Kurve". Die logarithmischen Isochromaten für die schwarze Strahlung sind geradlinig, ganz wie es die PLANCKsche Spektralgleichung (§ 21) verlangt. Für das blanke Platin sind die logarithmischen Isochromaten ein wenig gekrümmt, was auf eine Änderung des Reflexionsvermögens im Sichtbaren mit steigender Temperatur hindeutet.[5])

Aus dem steilen Verlauf der Kurvenscharen kann man auf das schnelle Anwachsen der Lichtstrahlung mit steigender Temperatur schließen. Für die Natriumwelle ($\lambda = 0{,}589\ \mu$) z. B. tritt eine Verdoppelung der Helligkeit ein, wenn

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Nach meinen noch nicht publizierten analogen Versuchen an Kohle schreitet die Flächenhelligkeit derselben oberhalb 2800° abs. mit der konstanten Potenz 8,5 fort.

[2]) O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM, Tätigkeitsbericht d. Physik.-techn. Reichsanstalt. 1900.

[3]) H. WANNER und F. PASCHEN, Berliner Akademie Ber. 1899. 5.

[4]) H. WANNER, Ann. d. Phys. 2. 141—157. 1900.

[5]) O. LUMMER und E. PRINGSHEIM, Verhdlgn. d. Deutsch. Phys. Ges. 3. 36. 1901.

die Temperatur des schwarzen Körpers von 1800° abs. auf 1875° abs., d. h. noch nicht um 15% steigt. Darauf beruht die Genauigkeit der Temperaturbestimmung eines Strahlungskörpers auf photometrischem Wege.

III. Optische Pyrometrie. Schwarze Temperatur. Hat man für ein Spektralphotometer die logarithmischen Isochromaten der schwarzen Strahlung bestimmt, so kann man mit diesem so „geeichten" Instrument durch eine einzige photometrische Einstellung die wahre Temperatur eines schwarzen Körpers bestimmen. Ohne am Spektralphotometer etwas zu ändern, bei gleichen Spaltbreiten und gleicher Vergleichslichtquelle wie bei der „Eichung" mißt man für eine Welle z. B. Natriumlicht 0,589 μ die Helligkeit des schwarzen Körpers unbekannter Temperatur, und trägt den Logarithmus der gemessenen Helligkeit in die schwarze logarithmische Isochromate für Natriumlicht als Ordinate ein. Die zu dieser Ordinate zugehörige Abszisse ist gleich dem reziproken Wert der absoluten Temperatur des gemessenen schwarzen Körpers.

Hat man die unbekannte Temperatur von Platin z. B. des Platinkastens zu bestimmen, so verfährt man bei der Messung ebenso. Die aus der schwarzen Isochromate nach Eintragen des Logarithmus der gemessenen Helligkeit sich ergebende Temperatur ist die sogen. „schwarze Temperatur" des glühenden Platins für diejenige Wellenlänge, deren schwarze Isochromate zugrunde gelegt wurde. Die schwarze Temperatur eines Temperaturstrahlers ist also diejenige Temperatur T, für welche dieser Körper die gleiche Lichtmenge pro Flächeneinheit ausstrahlt, wie der schwarze Körper von der wahren Temperatur T. Natürlich muß noch dazugefügt werden, für welche Strahlensorte die Messung gilt.

Da der schwarze Körper für jede Welle und bei jeder Temperatur mehr ausstrahlt als jeder beliebige Temperaturstrahler für die gleiche Wellenlänge und bei gleicher Temperatur, so liegt die schwarze Temperatur eines beliebigen Strahlers stets tiefer als seine wahre Glühtemperatur.

Um zu erfahren, wieviel z. B. beim Platin die schwarze Temperatur von der wahren abweicht, müssen wir, wie es LUMMER und PRINGSHEIM getan haben, außer den schwarzen Isochromaten auch noch die Platinisochromaten bestimmen. Es ist selbstverständlich, daß man für strahlendes Platin die wahren Temperaturen erhält, wenn man den Logarithmus der gemessenen Platinhelligkeit in die zugehörige Platin-Isochromate einträgt, statt in die schwarze Isochromate wie vorhin geschehen.

Aus den beiden Isochromaten-Scharen für den schwarzen Körper und das blanke Platin lassen sich direkt die Abweichungen ablesen, die man bei Bestimmung der schwarzen Temperatur von strahlendem Platin macht und zwar für die den Isochromaten zugrunde gelegten Wellenlängen und bei den verschiedenen Temperaturen der Beobachtung. In den Tab. 21 u. 22 sind für die niedrigste und höchste Beobachtungstemperatur die Differenzen zwischen der wahren und schwarzen Temperatur des Platins mitgeteilt, wobei unter $T_{\text{ber.}}$ die schwarze Temperatur und unter $T_{\text{beob.}} - T_{\text{ber.}}$ eben jene Differenzen zu verstehen sind. In anderen Worten: es liegt die wahre Temperatur höher als die schwarze und zwar für die Wellenlänge 0,641 μ um 49° höher bei etwa 1100° abs. und um 128° höher bei etwa 1876° abs. des Platins.

Tabelle 21. $T_{\text{beob.}} = 1100^0$ abs.

λ	0,641	0,589	0,535	0,504
$T_{\text{ber.}}$	1051°	1055°	1058°	1068°
$T_{\text{beob.}} - T_{\text{ber.}}$	49°	45°	42°	32°

Tabelle 22. $T_{\text{beob.}} = 1876^0$ abs.

λ	0,641	0,589	0,535	0,504
$T_{\text{ber.}}$	1748°	1770°	1767°	1773°
$T_{\text{beob.}} - T_{\text{ber.}}$ . . .	128°	106°	109°	103°

Man erhält also eine umso richtigere Temperatur, eine umso kleinere Wellenlänge man der Bestimmung der schwarzen Temperatur zugrunde legt.

IV. Optische Pyrometer. Jedes „geeichte" Spektralphotometer, für welches die schwarzen Isochromaten bestimmt sind, kann, wie wir vorhin gesehen haben, als optisches Pyrometer dienen. Die in der Technik üblichen Pyrometer sind im Prinzip nichts anderes als geeichte Spektralphotometer. Dahin gehört z. B. das WANNERsche Pyrometer[1]) und das FERYsche Pyrometer.[2]) Besonders bequem arbeitet es sich mit dem Pyrometer von HOLBORN und KURLBAUM.[3]) Dasselbe ist im wesentlichen ein Fernrohr, in dessen Brennebene sich eine kleine Glühlampe befindet, deren Strom meßbar reguliert werden kann. Zum Eichen gehört ein schwarzer Körper von meßbarer Temperatur. Man visiert die Öffnung desselben an und reguliert den Heizstrom der Glühlampe, bis ihr Faden auf dem Bilde der schwarzen Öffnung verschwunden ist. Sodann notiert man die Temperatur des schwarzen Körpers und liest die Amperes der Glühlampe ab. Bei der Eichung wird vor das Okular des Fernrohres ein rotes Glas gesetzt, welches ebenfalls bei der Messung zu benutzen ist. Dadurch wird die spektrale Zerlegung des Lichtes umgangen.

Bei der Bestimmung der schwarzen Temperatur bringt man durch Regulierung des Heizstroms der Glühlampe deren Faden auf dem anvisierten Strahlungskörper unbekannter Temperatur zum Verschwinden und liest aus der Tabelle für die betreffenden Amperes die schwarze Temperatur ab. Diese erhält man auch bei ungenauer Photometrierung relativ genau eben wegen des schnellen Ansteigens der Flächenhelligkeit mit der Temperatur.

In BURGESS und Le CHATELIER „The measurement of High Temperatures" New-York, John Wiley & Sons 1912 auf S. 341, Deutsch von LEITHÄUSER, finden sich die folgenden Angaben über die Temperaturen normal brennender Glühlampen nach den Messungen von WAIDNER und BURGESS.[4]) Bei diesen mit einem optischen Pyrometer angestellten Messungen ist versucht worden, eine Korrektion dafür anzubringen, daß die verschiedenen Glühfäden nicht absolut schwarz sind.

Tabelle 23.

Lampentype	Watts pro Kerze	Volts	Schwarze Temperatur	Maximale Temperatur	Minimale Temperatur
Kohle	4,0	50	1983° abs.	2073° abs.	2028° abs.
„	3,5	118	2033° „	2123° „	2078° „
„	3,1	118	2133° „	2223° „	2108° „
Tantal	2,0	110	2138° „	2273° „	2208° „
Wolfram	1,0	100	2408° „	2573° „	2488° „

[1]) H. WANNER, Phys. Ztschr. **3**. 105—128. 1901; **5**. 141—155. 1900.
[2]) FERY, C. R. **134**. 977. 1902; Engineering (London) **87**. 663. 1909; Bull. Soc. Franç. Phys. **1907**. 186.
[3]) HOLBORN und F. KURLBAUM, Berl. Ber. 1901. 712—719; Ann. d. Phys. **10**. 225. 1902.
[4]) WAIDNER u. BURGESS, Bull. Bur. of Standards **2**. 319. 1907; Elec. World **48**. 915. 1906.

Ferner findet sich in dem erwähnten Buche, welches übrigens die historische Entwicklung unserer Kenntnisse von der schwarzen Strahlung nicht genau darstellt, die folgende Tabelle (24). Die in ihr verzeichneten Temperaturen sind schwarze Temperaturen.

Tabelle 24.

Beobachter	Substanzen der Glühfäden			Methode
	Kohle	Tantal	Wolfram	
Grau	1933	—	2123	Wanner Pyrometer.
Coblentz	2058	2183	2333	$\lambda_m T$ = schwarz.
„	1843	1943	2083	$\lambda_m T$ = Platin
Féry	2053	—	2148	Absorptions-Pyrometer.
Pirani	—	2273	2353	Widerstands- u. opt. Pyrometer.
Joly	1923—1993	2013	2083	Gesamthelligkeit.

Dabei waren im Mittel die Belastungen Kohle $= 3{,}5 \frac{\text{Watt}}{\text{HK}}$; Tantal $= 1{,}5 \frac{\text{Watt}}{\text{HK}}$ und Wolfram $= 1{,}25 \frac{\text{Watt}}{\text{HK}}$.[1])

[1]) Neuerdings sind die sogen. $^1/_2$ Wattlampen in den Handel gebracht, über welche m. W. noch keine Temperaturbestimmungen vorliegen.

Elektrolyse und elektrolytische Polarisation.

Von G. v. HEVESY.

(Die Literatur ist bis Ende 1919 berücksichtigt.)

1. Einleitung.

Entstehung, Entladung und Ladungsänderung der Ionen an den vom Strome durchflossenen Elektroden bilden den Gegenstand der Lehre der Elektrolyse. Der Übergang der Elektrizität von einer elektrolytisch leitenden Phase in eine metallisch leitende kann nicht anders erfolgen, als durch Befreiung der Ladung von den materiellen Teilchen, an welche sie in der elektrolytischen Phase gebunden ist. Die so von ihrer Ladung befreiten materiellen Teilchen zeigen ein mannigfaltiges Verhalten, sie schlagen sich in metallischer Form an der Elektrode nieder, entweichen in Gasform oder reagieren mit der Lösung und verschwinden wieder. Die Entladung erfolgt nur, wenn an der Elektrode ein besonderer für jede Ionengattung verschiedener elektrischer Zustand herrscht. Dieser Zustand der Elektrode wird durch deren Belastung mit einer entsprechenden Stromstärke bewirkt, da jedoch der Durchgang des Stromes durch einen Elektrolyten an die Entladung von Ionen gebunden ist, entsteht eine mannigfaltige Wechselwirkung zwischen der Stromstärke und dem elektrischen Zustande der Elektrode bzw. dem Elektrodenpotential, welche der Lehre der Elektrolyse ihr charakteristisches Gepräge verleiht.

a) Die Prinzipien der Elektrolyse.

I. Zusammenhang zwischen der Ladung und Menge der Materie.

2. Die Ionen. Der Name rührt von FARADAY[1]) her, es werden damit positiv oder negativ geladene Atome oder Atomkomplexe bezeichnet. Im folgenden werden die Anschauungen kurz besprochen[2]), welche zur Erkenntnis des Vorhandenseins von Ionen in den Lösungen von Salzen, Säuren und Basen, in den sogen. Elektrolyten, führten.

Der Gasdruck hängt, wie die kinetischen Anschauungen lehren, von der Zahl der Gasmoleküle ab, welche an die Gefäßwand anprallen, somit läßt sich aus dem Gasdruck auf die Zahl der im Gefäß vorhandenen Moleküle schließen. VAN'T HOFF erkannte die Analogie zwischen dem Gasdruck und dem osmotischen Druck gelöster Substanzen und damit die Möglichkeit, aus der Größe des osmotischen Druckes auf die Anzahl der in Lösung vorhandenen gelösten Teilchen zu schließen. Dabei muß der osmotische Druck nicht direkt ermittelt werden, was vielfach auf große Schwierigkeiten stößt, es kann vielmehr jede Methode, die zur reversiblen Trennung

[1]) Exper. Research. Ser. 7. 662. 1834.

[2]) Näheres findet man in der Theoretischen Chemie von W. NERNST, 7. Aufl., Stuttgart 1913; im Grundriß der Allgemeinen Chemie von W. OSTWALD, 5. Aufl., Dresden 1917; K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie usw.; vgl. auch den Abschnitt über elektrische Leitfähigkeit im Bd. III dieses Handbuches.

von Lösungsmittel und gelöstem Stoff dient, also die Ermittlung der Veränderung des Siedepunkts, Gefrierpunkts oder der Löslichkeit herangezogen werden. Während sich aus dem osmotischen Druck von gelösten Nichtelektrolyten für die Anzahl der gelösten Moleküle eine Zahl ergibt, wie sie auch durch andere Methoden, z. B. aus dem Gewicht der gelösten Substanz und der bekannten Loschmidtschen Zahl — Anzahl der im Grammolekül vorhandenen Moleküle — berechnet, ließ im Falle der Lösung von Elektrolyten der osmotische Druck auf das Vorhandensein von erheblich mehr Teilchen, also auf die Spaltung der gelösten Moleküle schließen. Die Anzahl der vorhandenen Teilchen und so der Spaltungsgrad der gelösten Moleküle zeigte sich abhängig von der Konzentration der Lösung. Dieselbe Abhängigkeit von der Konzentration zeigte die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Die quantitative Übereinstimmung zwischen diesen zwei Zusammenhängen führte Arrhenius[1]) zur Erkenntnis, daß die Moleküle der Elektrolyte in einem von der Konzentration abhängigen Maße, in geladene Teilchen gespalten in der Lösung vorliegen, d. h. zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Die in der Lösung befindlichen Ionen, etwa die des Kaliumchlorids, das $K^{\cdot}$ und Cl', oder wie sie auch bezeichnet werden, das K^+ und Cl^-, bestehen nicht etwa allein aus Kalium- bzw. Chloratomen, die positiv oder negativ geladen sind, auch Lösungsmittelmoleküle bilden in den allermeisten Fällen einen integrierenden Teil des Ions. Die Hydratation bzw. Solvatation der Ionen wird bei der Besprechung der elektrolytischen Leitfähigkeit im Bd. III ausführlich erörtert.

3. Die Ladung der Ionen. Das Faradaysche Gesetz.

Wird durch die Elektrolyse nur eine Ionenart abgeschieden und tritt keine sekundäre Reaktion des abgeschiedenen Elementes mit der Lösung ein, so liefert das Verhältnis der durchgeströmten Elektrizitätsmenge und der an der Elektrode abgeschiedenen Substanzmenge die Ladung des Ions. Das Verhältnis der so festgestellten und der elementaren Ladung der Elektrizität ($4 \cdot 77 \times 10^{-10}$ elektrostat. Einh.) ergibt die Wertigkeit des Ions. So scheiden 96496 Coulomb 107,87 g Silber aus, in dieser Silbermenge sind $0,617 \times 10^{24}$ Atome (Loschmidtsche Zahl) vorhanden, woraus sich die Ladung eines Silberions gleich der eines Elektrons ergibt.

Die geläufigste Fassung dieses von M. Faraday erkannten[2]) und nach ihm benannten Grundgesetzes ist die folgende:

1. Scheidet der Strom ein einziges Zersetzungsprodukt an einer Elektrode ab, so sind die in der gleichen Zeit erzeugten Mengen desselben proportional der Stromstärke bzw. die überhaupt erzeugten Mengen proportional der Strommenge, welche während der Abscheidung die Lösung durchflossen hat.

2. Fließt der Strom durch verschiedene, hintereinander geschaltete Lösungen verschiedener Verbindungen, so stehen die Mengen der aus diesen in gleichen Zeiten abgeschiedenen Zersetzungsprodukte im Verhältnis von deren Äquivalentgewichten. Ebenso sind die vom Strome an Kathode und Anode derselben Zelle abgeschiedenen Substanzmengen einander chemisch äquivalent.

Werden also Lösungen in verschiedenen, mit Elektroden versehenen Gefäßen hintereinander geschaltet, z. B. eine Lösung von Salzsäure, alsdann eine solche von Silbernitrat, dann von Nickelchlorid und endlich von Wismutsulfat, so werden, wenn an der Kathode der ersteren Lösung 1,008 g Wasserstoff vom Strome entwickelt wird, an den Kathoden der folgenden Lösungen 107,87 g Ag, $\frac{58,7}{2}$ g Ni

[1]) Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. 1. 631. 1887 und 2. 491. 1888.
[2]) Exper. Research. Ser. 3. 377; 7. 783; 31. Dec. 1833.



$\frac{208,0}{3}$ g Bi niedergeschlagen werden. An der Anode der ersteren Lösung wird zugleich 35.46 g Chlor in Freiheit gesetzt und ganz die gleiche Menge entsteht an der dritten Anode, an der zweiten und vierten Anode dagegen wird Sauerstoff entwickelt, und zwar jedesmal $\frac{16}{2}$ g. Die Tabelle 1 enthält für einige Kationen und Anionen unter *E* die Milligramme, die durch 1 Amp./sec, unter *H* die Gramme, die durch 1 Amp./Stunde abgeschieden werden.

Tabelle 1.

Kationen	Äquival.-gewicht	*E*	*H*	Kationen	Äquival.-gewicht	*E*	*H*
Ag	107,87	1,1175	4,023	Hg	200,6	2,079	7,482
$^1/_3$ Al	9,03	0,09354	0,3367	K	39,10	0,4050	1,458
$^1/_3$ As	24,99	0,2589	0,9320	Li	6,94	0,07189	0,2588
$^1/_3$ Au	65,73	0,6808	2,451	$^1/_2$ Mg	12,16	0,1260	0,4536
$^1/_2$ Ba	68,68	0,7114	2,561	$^1/_2$ Mn	27,47	0,2846	1,025
$^1/_2$ Ca	20,04	0,2076	0,7474	Na	23,00	0,2383	0,8579
$^1/_2$ Cd	56,20	0,5821	2,096	$^1/_2$ Ni	29,34	0,3039	1,094
$^1/_2$ Co	29,49	0,3055	1,100	$^1/_2$ Pb	103,55	1,073	3,861
$^1/_3$ Cr	17,37	0,1799	0,6477	$^1/_3$ Sb	40,07	0,4151	1,494
Cu	63 57	0,6585	2,371	$^1/_2$ Sn	59,5	0,6163	2,219
$^1/_2$ Cu	31,29	0,3293	1,186	$^1/_4$ Sn	29,75	0,3082	1,109
$^1/_2$ Fe	27,92	0,2892	1,041	$^1/_2$ Sr	43,81	0,4538	1,634
$^1/_3$ Fe	18,62	0,1929	0,6944	$^1/_4$ Te	31,0	0,3304	1,190
H	1,008	0,01044	0,03759	Tl	204,0	0,2113	0,7607
				$^1/_2$ Zn	32,69	0,3386	1,219

Anionen	Äquival.-gewicht	*E*	*H*	Anionen	Äquival.-gewicht	*E*	*H*
Br	79,92	0,8278	2,980	F	19	0,1968	0,7085
BrO_3	127,92	1,325	4 770	J	126,92	1,315	4,735
Cl	35,46	0,3673	1,322	SO_3	174,92	1,811	6,520
ClO_3	83,46	0,8643	3,112	NO_3	62,01	0,6423	2,312
CHO_2	45,01	0,4662	1,678	$^1/_2$ O	8,00	0,08287	0,2983
$C_2H_3O_2$	59,02	0,6114	2,201	OH	17,01	0,1762	0,6343
CN	26,01	0,2693	0,9695	$^1/_2$ S	16,03	0,1660	0,5978
$^1/_2$ CO_3	30,00	0,3108	1,119	$^1/_2$ SO_4	48,03	0,4975	1,791
$^1/_2$ C_2O_4	44,00	0,4558	1,641	$^1/_2$ Se	39,6	0,4102	1,477
$^1/_2$ CrO_4	58,05	0,6013	2,165	$^1/_2$ SiO_3	38,15	0,3952	1,423
				$^1/_2$ Te	63,75	0,6603	2,377

Die Elektronentheorie fordert eine atomistische Struktur für die Elektrizität[1]), ähnlich wie sie die Atomtheorie für die Materie fordert. Nach diesen Anschauungen muß das Gesetz der multiplen Proportionen auch für die Elektrizitätsmengen gelten und entsprechend das FARADAYsche Gesetz stets streng gültig sein. Die Genauigkeit des Nachweises der Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes unter den verschiedensten Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Stromstärke, Druck u. dgl. wird davon abhängen, wie weit einerseits bei der Elektrolyse sekundäre Reaktionen zwischen dem abgeschiedenen Elektrolysenprodukte und der Lösung vermieden werden können, andererseits wie weit man erreichen kann, daß die zur Entladung gelangende Ionengattung nur in einer Wertigkeit vorliegt.

[1]) Vgl. dazu die zusammenfassende Darstellung von W. KÖNIG, Die Naturw. 5. 373. 497. 1917; ferner F. EHRENHAFT, Ann. d. Phys. 56. 1. 1918 und D. KONSTANTINOWSKY, Die Naturw. 6. 429. 448. 473. 488. 1918, die einen anderen Standpunkt vertreten.

Diese störenden Faktoren, namentlich bei der elektrolytischen Abscheidung von Silber, Kupfer, Jod, Quecksilber, Cadmium und Knallgas zu eliminieren, ist weitgehend gelungen, dadurch wurde eine hohe Genauigkeit im Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes erreicht, so wie die Möglichkeit einer äußerst genauen elektrochemischen Strommessung gegeben.

4. Die Coulometer (Voltameter).

Die zur elektrochemischen Strommessung dienenden Apparate werden Voltameter oder zweckmäßiger, da dieser Name zu leicht mit Voltmeter verwechselt wird. Coulometer genannt.[1]) Coulometer sind elektrolytische Zersetzungszellen, deren Beschickung und Anordnung gewährleistet, daß in ihnen nur ein einziger elektrochemischer Vorgang stattfindet, dessen Produkt leicht und quantitativ ermittelt werden kann. Die meist benutzten derartigen Strommesser sind das Silbercoulometer, das Kupfercoulometer und das Knallgascoulometer.

A) Das Silbercoulometer.[2])

In diesem dient die an der Kathode niedergeschlagene Menge Silber zur Messung der durchgeströmten Elektrizitätsmenge. Den Elektrolyten bildet eine Lösung von 20 bis 40 Teilen reinsten Silbernitrats in 100 Teilen Wasser; als Kathode dient ein Platintiegel, die Anode besteht aus Feinsilber. Zur Erzielung weitestgehender Genauigkeit darf der gleiche Elektrolyt nicht länger benutzt werden, als bis aus ihm im ganzen 3 g Silber auf 100 ccm abgeschieden sind; auch soll die Stromdichte an der Kathode 0,02 Amp./qcm und an der Anode 0,2 Amp./qcm nicht überschreiten.[3]) Um die Stromdichte über der Anode möglichst gleichförmig zu machen, gibt man dieser die Gestalt eines kurzen, breiten, unten abgerundeten Zylinders, der an seiner oberen Stirnseite von einem eingeschraubten Platindraht getragen wird, hängt unter sie zum Auffangen etwa abfallender Teilchen ein Glasbecherchen und benutzt einen weiten, nicht zu tiefen Platinbecher als Kathode. Steht nur die übliche, tiefe Form der Platintiegel zur Verfügung, so wendet man einen z. B. 5 mm starken Feinsilberdraht als Anode an. Da dieser sich im Gebrauche zuspitzt, die Stromdichte an ihm also ungleichförmig wird, muß man, um die dadurch bedingten Änderungen der Anodenlösung für die Erscheinungen an der Kathode unschädlich zu machen, die Anode mit einer kleinen zylindrischen Tonzelle umgeben. Man hängt zu diesem Zwecke eine Pukallsche Zelle von 50 mm Höhe und 20 mm Weite und 1 mm Wandstärke dann an einem isolierten Platindraht in einen 120 ccm fassenden, hohen Platintiegel.[4]) Ist nicht der allerhöchste Grad der Genauigkeit erforderlich. so genügt auch ein kleinerer Platintiegel, in welchem die mit Fließpapier oder Seide umhüllte Feinsilberanode eingehängt ist; dann kann auch von der Benutzung häufig frisch bereiteten Elektrolyts abgesehen werden; doch findet man dann in der Regel 0,03 bis 0,06 $^0/_0$ zu hohe Werte. Das Silber scheidet sich an der Kathode in weißlichen Kristallnadeln ab; man wäscht den Niederschlag mit kaltem, schließlich mit 70 bis 90^0 warmem Wasser, spült ihn mit Alkohol und trocknet ihn bei 160^0 oder noch besser bei beginnender Rotglut.

---

[1]) Th. Richards und G. W. Heimrod, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 302. 1902.

[2]) Im Zusammenhange mit den absoluten elektrischen Massen wird das Silbervoltameter im Bd. II, S. 297 besprochen, dort sind auch die vom deutschen Gesetz getroffenen Ausführungsbestimmungen für die Strommessung mit dem Silbercoulometer wörtlich angeführt und eine Abbildung der geläufigsten Form dieses Meßinstruments gegeben; in diesem Abschnitt wird das Silbercoulometer vom elektrochemischen Standpunkte aus besprochen.

[3]) Vgl. die Vorschriften der physikalisch-technischen Reichsanstalt zur Feststellung des Ampere, Elektrotechn. Ztschr. **22.** 435 und 531, 1901.

[4]) F. Foerster, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 302. 1902; Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 44.

Die Silbermenge, die von 1 Coulomb abgeschieden wird, wurde zu 1,118 mg festgestellt und der im Jahre 1908 abgehaltene, internationale Kongreß für elektrische Einheiten hat entsprechend das Coulomb als diejenige Elektrizitätsmenge festgesetzt, welche diese Silbermenge aus einer reinen Silbernitratlösung abzuscheiden vermag, woraus sich dann die Ladung des elektrochemischen Äquivalentes zu **96494** Coulomb ergibt. Neuere Untersuchungen[1]) ergaben den genaueren Wert von **1,11798** mg für die von 1 Coulomb abgeschiedene Silbermenge, woraus, falls für das Atomgewicht des Silbers 107,87 angenommen wird[2]), das elektrochemische Äquivalent sich zu **96496** Coulomb berechnet.

Die weitgehendste Unabhängigkeit des elektrochemischen Äquivalents des Silbers von der Temperatur konnte festgestellt werden, es ergab sich eine Veränderung von weniger als $^1/_{10^6}$ pro Grad.[3]) Versuche, das Silber bei Drucken bis zu 1500 Atmosphären abzuscheiden, ergaben eine Abscheidung, die bis $^1/_{17000}$ der bei Atmosphärendruck gewonnenen entsprach.[4]) Beim Vergleich der anodisch in Lösung gegangenen Silbermenge mit der kathodisch abgeschiedenen zeigten sich diese bei Berücksichtigung der kathodischen Einschlüsse innerhalb 1 : 100000 gleich.

Bei längerer Benutzung des Silbercoulometers an freier Luft für sehr kleine Stromstärken kann das Silber sich an Staub- oder reduzierten Silberteilchen blätterig oder nadelig längs der Oberfläche ausbreiten und nach der Anode hinüberwachsen. Man wird die Störung vermindern oder beseitigen, wenn man durch eine Glasplatte den Staub der Luft vom Silbercoulometer fernhält.

Auch ganz geringe Strommengen können mit dem Silbercoulometer ermittelt werden, man bedient sich zu diesem Zwecke der Mikrowage, mit deren Hilfe man noch 1 mg mit genügender prozentischer Genauigkeit bestimmen kann.[5]) Man kann zu diesem Zwecke auch das Silberhaloidcoulometer verwenden, bei dem dient die Gewichtszunahme, welche eine Silberanode in der Lösung eines Chlorids oder Bromids durch Bildung von AgCl oder AgBr erfährt, zur Messung der durchgeströmten Elektrizitätsmenge. Die Anode muß in einer Kaliumsilberzyanidlösung frisch versilbert worden sein, als Kathode dient entweder ein Platinblech oder elektrolytisch hergestelltes Silberchlorid; als Elektrolyt verwendet man eine angesäuerte Alkalichlorid- oder Bromidlösung, welche mit dem betreffenden Silbersalz gesättigt ist.[5])

B) Theorie des Silbercoulometers.

Zum Verständnis der Theorie des Silbercoulometers wollen wir daran erinnern, daß die Ionen hydratisiert sind und bei ihrer Entladung nicht nur das Kernatom (Molekül), sondern auch das angelagerte Hydratwasser frei wird. Würde letzteres gleichfalls wie das Kernatom an der Elektrode haften, so würden sich bei der Feststellung der elektrochemischen Äquivalente recht komplizierte Resultate ergeben. Hydrat- oder Solvatmoleküle lagern sich nicht an der Elektrode ab, anders die Atome metallischer Substanzen, welche Hydratmoleküle gewissermaßen vertreten. So läßt sich die Entstehung des Merkuroions aus dem Merkuriion derart auffassen, wie wenn ein Teil dessen Hydratwassers durch ein Quecksilberatom ersetzt worden wäre; ebenso kann auch im Silberion Hydratwasser durch ein Silberatom ersetzt werden, dieses angelagerte Silberatom wird sich jedoch ebenso wie das Kernatom des Silberions an der Kathode abscheiden und eine größere Silberabscheidung verursachen, als sie das FARADAYsche Gesetz, die Einwertigkeit des Silbers voraussetzend, fordert. Im Silbercoulometer muß demnach die Abscheidung von derartigen „halbwertigen

---

1) W. M. BOVARD und G. H. HULETT, J. Amer. Chem. Soc. **39**. 1077. 1917.
2) PH. A. GUYE, Journ. de Chim. phys. **5**. 549. 1917.
3) FR. KOHLRAUSCH und R. W. WEBER, Ber. dtsch. phys. Ges. **5**. 681. 1907.
4) E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **84**. 83. 1913; vgl. auch MERRILS, Phys. Rev. **10**. 67. 1900.
5) OSTWALD-LUTHER, Physico-chem. Messungen, 3. Aufl., S. 498.

Silberionen (Ag_2) und womöglich schon im Elektrolyten das Vorhandensein solcher vermieden werden.

Das Verhalten des halbwertigen Silbers konnte am besten am Silbersubfluorid Ag_2F studiert werden.[1]) In einer konzentrierten Silberfluoridlösung löst sich feinverteiltes Silber bei 70° bis 90° rasch auf und es scheidet sich das schwerlösliche Silbersubfluorid Ag_2F in gelbgrünen Kriställchen ab, das in Lösung verbliebene Ag_2F zerfällt zwar teilweise in Silberfluorid und Silberpulver, doch bleibt noch ein merklicher Anteil an Ag_2 in der Lösung zurück. Ähnliches geschieht im Falle einer Silbernitratlösung[2]), je wärmer die Lösung und je größer die Stromdichte, um so mehr Ag_2^+ wird die Anode neben Ag^+ in Lösung senden (vgl. S. 598), dicht an der Anode wird der größte Teil der halbwertigen Silberionen jedoch in Ag^+ und Silberpulver zerfallen, während ein Teil des Subsalzes weiterhin in Lösung verbleibt und durch die reduzierende Wirkung, die es auf Kaliumpermanganat ausübt, leicht nachgewiesen werden kann. Gelangt die Anodenlösung an die Kathode, so kann die Mitabscheidung des $Ag_2^{\cdot}$ ein Mehrgewicht von 0,08% verursachen, wie auch das mechanische Einschließen des aus Silberpulver und Silbersubsalz bestehenden Anodenschlammes in das kathodisch abgeschiedene Silber in diesem Sinne wirken kann. Um diese Mehrabscheidung zu vermeiden, ist die Trennung der Kathodenflüssigkeit von der Anodenlösung und das Einhüllen der Anode vorgeschrieben. Da diese Trennung nicht beliebig lange zu erhalten ist, darf die einzelne Bestimmung nicht mehr als wenige Stunden in Anspruch nehmen und es ist bei genauen Messungen erforderlich, auch stets einen frischen Elektrolyten anzuwenden.

C) Geschichtliche Entwicklung des Silbercoulometers.

α) Ältere Untersuchungen.

Im folgenden wird die geschichtliche Entwicklung[3]) geschildert, welche zur Erforschung des Silbercoulometers führte. Dieses Meßinstrument läßt in seiner heutigen Form an Genauigkeit und Zuverläßlichkeit kaum mehr zu wünschen übrig und bildet einen der wichtigsten Meßapparate nicht allein der Elektrochemie, sondern der gesamten Elektrizitätslehre.

F. und W. Kohlrausch[4]) haben im Jahre 1873 die Vorzüge des Silbercoulometers gegenüber anderen ähnlichen Instrumenten hervorgehoben, die es infolge des hohen Äquivalentgewichtes und der geringen chemischen Angreifbarkeit des Silbers besitzt. Die zwei Störungsquellen, welche die Benützung von Silbercoulometern sehr erschwerten, das lockere Haften des abgeschiedenen Silbers an der Kathode und die bei der Auflösung der Anode auftretende „Schlamm"-Bildung eliminierte dann Poggendorff[5]) dadurch, daß er die Oberfläche der Kathode sehr groß wählte, was dadurch erreicht wurde, daß er als solche ein gleichzeitig zur Aufnahme des Elektrolyten dienendes Hohlgefäß, einen Tiegel oder Schale aus Platin nahm und die Anode, um die den Elektrolyt verunreinigende Schlammbildung zu verhindern, mit Fließpapier, einem kleinen Zylinder aus Ton oder anderen Materialien unhüllte.

In dem Bestreben, organische Stoffe der Silberlösung fernzuhalten, benutzten jedoch F. und W. Kohlrausch[6]) bei ihren ersten genauen Untersuchungen in den Jahren 1881 und 1883 eine von den Poggendorffschen Vorschriften nicht unerheb-

---

[1]) L. Wöhler und G. Rodewald, Ztschr. f. anorg. Chem. **61**. 54. 1909.

[2]) K. Jellinek, Ztschr. f. phys. Chem. **71**. 513. 1908; Th. W. Richards und G. W. Heimrod, Ztschr. f. phys. Chem. **41**. 302. 1902; K. Eisenreich, Ztschr. f. phys. Chem. **76**. 643. 1911.

[3]) Vgl. dazu die von F. Foerster verfaßte Einleitung der Abhandlung von K. Eisenreich, Ztschr. f. phys. Chem. **76**. 643. 1911.

[4]) F. und W. Kohlrausch, Pogg. Ann. **149**. 170. 1873.

[5]) Poggendorff, Wiedemanns Lehre der Elektrizität, 2. Aufl., S. 479.

[6]) F. und W. Kohlrausch, Wied. Ann. **27**. 1. 1886.

lich abweichende Anordnung. Bei ihrem Bechercoulometer war unter der stabförmigen Anode ein Glasbecherchen aufgehängt, welches mit Hilfe von drei angeschmolzenen Glasstützen auf dem Rande des als Kathode dienenden Platintiegels auflag. Daneben wurden Coulometer verwendet, bei denen Anode und Kathode als senkrecht stehende Bleche in zwei besonderen, nur durch ein Heberrohr miteinander verbundenen Bechern standen (Hebercoulometer), oder bei denen Anode und Kathode als senkrecht gestellte Bleche in das gleiche Gefäß tauchten, unter der letzteren aber ein besonderes Becherchen angebracht war, um abfallendes Silber zurück- und vom Anodenschlamm fernzuhalten (Becherglascoulometer). Die mit diesen verschiedenen Formen gewonnenen Resultate stimmten innerhalb weniger Zehntausendstel untereinander überein und erwiesen sich auch als unabhängig davon, ob der Elektrolyt 20, 30 oder 40% $AgNO_3$ enthielt. Es ergab sich so, daß ein Coulomb 1,1183 mg Ag niederzuschlagen vermag.

Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick[1]) benutzten bei ihrer mit jener etwa gleichzeitigen Feststellung des Silberäquivalents des Coulombs Silbercoulometer, deren Kathoden Platinschalen waren, während mit Filtrierpapier umwickelte, horizontal angeordnete Feinsilberbleche als Anoden dienten. Zur Erlangung richtiger Gewichte der Silberniederschläge wurde es für zweckmäßig gefunden, sie wiederholt mit heißem, dann mit kaltem Wasser zu waschen, sie dann auf 160° und schließlich einige Minuten auf schwache Rotglut zu erhitzen. So ergab sich für den gleichen Strom dieselbe Silbermenge, ob der Elektrolyt eine neutrale Lösung von 15% $AgNO_3$ oder von 5 bis 10% $AgClO_3$ war, aber es zeigte sich auch schon, daß das Silberäquivalent nicht durchaus unabhängig von den Versuchsbedingungen war. Der gleiche Strom schlug bei 0° 0,04% weniger als bei 50° nieder und in einer Platinschale schlug sich 0,015% mehr Silber ab als in einer anderen von halb so großer Oberfläche. Da der Unterschied des Silbergewichtes in beiden Schalen verschwand, als die Anoden, deren Größenverhältnis vorher dem der Kathoden entsprach, gleich gemacht wurden, vermuten Schuster und Crosley[2]) seine Ursache in der verschiedenen Anodenstromdichte. Eine weitere Unsicherheit ergab sich, als sie vom gleichen Strome das Silber einmal in luftverdünntem Raum, das andere Mal an der Luft abscheiden ließen, denn dort wurden 0,043% mehr niedergeschlagen als hier. Da im reinen Sauerstoff um etwa den gleichen Betrag leichtere Silberniederschläge sich ergaben, ist der Schluß berechtigt, daß es die Gegenwart des Sauerstoffs ist, welche im Fließpapiercoulometer die Menge des Silbers vermindert. Der vorerwähnte Unterschied der großen und kleinen Kathodenschale blieb aber zu 0,011% auch im luftverdünnten Raume bestehen, auf ihn war also der Sauerstoff ohne nennenswerten Einfluß.

Die Veränderlichkeit des elektrochemischen Äquivalents des Silbers durch Berührung mit Luft wurde auch von J. E. Myers[3]) bestätigt. Während dieser Forscher aus seinen Analysen schloß, daß der Anodenschlamm aus Silbersuperoxyd bestände, haben J. W. Rodger und W. Watson[4]) gleich allen späteren Untersuchern ihn als metallisches Silber nachgewiesen. J. F. Merill[5]) hat mit der Rayleighschen Apparatur unter Luft von 100 Atm. Druck nur 0,01, ausnahmsweise 0,05% leichtere Silberniederschläge als unter 1 Atm. nachgewiesen.

K. Kahle[6]) hat in der physikalisch-technischen Reichsanstalt die Kohlrauschsche und Rayleighsche Arbeitsweise unmittelbar verglichen, indem er einerseits mit zwei Platintiegeln arbeitete, unter deren stabförmigen Anoden Glasbecherchen aufgehängt waren, andererseits mit einer flachen Platinschale, in deren oberen Teil

[1]) Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. **175**. 411. 1884.
[2]) A. Schuster und A. W. Crosley, Prov. Roy. Soc. **50**. 344. 1892.
[3]) J. E. Myers, Wied. Ann. **55**. 288. 1895.
[4]) J. W. Rodger und W. Watson, Phil. Trans. **186**. A. 632. 1895.
[5]) J. F. Merill, Phys. Rev. **10**. 167. 1900.
[6]) K. Kahle, Ztschr. f. Instrumentenk. **18**. 229 und 267. 1898; Wied. Ann. **67**. 1. 1899.

eine runde, mit Filtrierpapier umhüllte Silberscheibe sich als Anode befand. Waren die beiden Platintiegel im gleichen Stromkreise hintereinander geschaltet, so stimmten die Gewichte der Silberniederschläge auf etwa $^1/_{100}\%$ überein, während bei gleichzeitiger Benutzung von Tiegel und Schale, also Becher- und Fließpapiercoulometer, sehr viel stärkere Abweichungen zwischen den beiden Silberniederschlägen hervortreten.

Kahle erkannte das lange ausgedehnte Auswaschen des Silberniederschlages mit heißem Wasser als einen Fehler, da dabei kleine, der Zeit proportionale Silbermengen gelöst werden (0,1 bis 0,2 mg in 1 Stunde für Wasser von 80°) und trug diesem Fehler durch eine am Ergebnis angebrachte kleine Korrektur Rechnung. Er stellte ferner fest, daß bei häufiger Benützung derselben Lösung sich allmählich immer schwerere Silberniederschläge für die gleiche Strommenge abschieden und daß dieser Unterschied zwischen frischen und gebrauchten Lösungen 0,1% des Silbergewichtes erreichen konnte. Er erkannte ferner, daß die erwähnten Unregelmäßigkeiten und die auch schon von J. W. Rodger und W. Watson[1]) beobachtete violettbraune Färbung der kathodischen Silberniederschläge hauptsächlich durch die Einwirkung der Anodenlösung auf die kathodischen Vorgänge verursacht werden. Die gleiche Lösung, welche mit dem Bechercoulometer einen gefärbten, zu schweren Niederschlag gibt, liefert einen ungefärbten und leichteren, wenn die Anode sich in einem besonderen, mit dem Kathodentiegel nur durch einen Heber verbundenen Becher befindet. Er erörtert dabei zum ersten Male die Möglichkeit, daß ähnlich, wie an der Anode des Kupfercoulometers Cuproionen sich bilden, hier Silberionen entstehen, deren Wertigkeit geringer ist als die der gewöhnlichen Silberionen. Diese Vermutung wurde dann von Th. Richards und seinen Mitarbeitern vollauf bestätigt und daran anschließend die moderne Theorie des Silbercoulometers entwickelt.

Für das Coulomb leitet Kahle den Äquivalentwert von 1,1183 mg Ag ab, in bester Übereinstimmung mit F. und W. Kohlrausch.

β) Untersuchungen von Th. Richards und die daran anschließenden neueren Kontrollen des elektrochemischen Äquivalents des Silbers.

Th. Richards, Heimrod und Collins[2]) konnten den Nachweis erbringen, daß die beobachteten Fehler dem Coulometer an sich nicht anhaften, sondern daß nur die ungenügende Fernhaltung der Anodenlauge von der Kathode die Quelle der bisher gefundenen Mängel war. Insbesondere erwies sich eine Umhüllung der Anode mit Filtrierpapier als unzureichend, um das störende Übergreifen der Anodenvorgänge in die kathodischen Erscheinungen zu verhindern. Das Fließpapiercoulometer erwies sich als zu hoch in seinen Angaben, ein solches gab im Vergleich mit dem Kupfercoulometer das Atomgewicht des Kupfers um 0,064% niedriger an, als dieses auf dem Wege der chemischen Analyse gefunden wurde. Sie haben deshalb die Anode in eine kleine Tonzelle eingeschlossen, welche sie in dem als Kathode dienenden Tiegel aufhingen. Daß die um 0,082% bis 0,034% niedrigeren Angaben des Zellencoulometers die richtigen sind, erhellt daraus, daß auch ein Fließpapiercoulometer mit ihm übereinstimmte, wenn die mit Filtrierpapier umhüllte Anode nicht aus Silber, sondern aus Zink bestand bzw. daraus, daß ein Silbercoulometer, in welchem eine wagerecht angeordnete Drahtnetzkathode hoch über einer gar nicht irgendwie umhüllten Silberanode benutzt wurde, die gleichen Ergebnisse wie das Zellencoulometer lieferte. Auch die allmähliche Steigerung der Silbermenge aus öfter gebrauchten Lösungen oder der Unterschied zwischen Platin- und Silberelektroden oder der Einfluß des Luftsauerstoffs auf die niedergeschlagene Silbermenge blieben hier aus.

[1]) A. a. O.
[2]) Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Ztschr. f. psyh. Chem. **32**. 331. 1900; Th. Richards und G. W. Heimrod, Ztschr. f. phys. Chem. **41**. 302. 1902.

RICHARDS und HEIMROD haben zuerst eine eingehende Theorie der von der Silberanode ausgehenden Störungen entwickelt. Der Ausgangspunkt dieser Theorie ist die später völlig bewiesene Annahme, daß an der Silberanode auch komplexe Silberionen entstehen, deren elektrochemisches Äquivalent höher ist als das der gewöhnlichen Silberionen und die, in die Kathodenflüssigkeit gelangend, eine zu große Silberabscheidung verursachen. E. BOSE[1]), und dann ausführlicher K. JELLINEK[2]) haben den Nachweis erbracht, daß eine Silbernitratlösung metallisches Silber aufzulösen vermag, ähnlich, wie sich eine Kupfersulfatlösung gegenüber Kupfer verhält und daß an einer mit Silber in Berührung befindlichen Silberlösung ein Argento-Argentigleichgewicht:

$$Ag_2^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Ag$$

besteht. Dadurch wurde die grundlegende Annahme der RICHARDS und HEIMRODschen Theorie des Silbercoulometers unmittelbar bestätigt, wie auch durch die Untersuchungen K. EISENREICHS.[3]) Dieser Forscher stellte fest, daß der durch die Bildung von $Ag_2^{\cdot}$ entstehende Fehler auch im Fließpapiercoulometer unmerklich klein werden kann, wenn bei hinreichend groß gehaltenem Anodenraum die $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration niedrig bleibt oder auch eine dort entstehende, kleine $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration durch Verdünnung mit einem großen kathodischen Volumen für die kathodischen Erscheinungen unschädlich gemacht wird. Der Fehler wird hingegen vergrößert durch hohe Konzentration der Silberlösung, zumal im Anodenraum, sowie durch erhöhte Temperatur und kann dann selbst durch Dazwischenschaltung eines Diaphragmas zwischen Anode und Kathode nicht ganz ausgeschaltet werden. Es zeigte sich für die Sicherheit der Angaben von Silbercoulometern gleichgültig, ob man Nitrat-, Chlorat-, Perchlorat- oder Fluoridlösung verwendet, vorausgesetzt, daß dadurch nicht neue Fehler möglich werden.

LEDUC[4]) versuchte die Differenzen der in den verschiedenen Coulometern abgeschiedenen Silberäquivalente anders zu erklären. Von der Tatsache ausgehend, daß bei der Elektrolyse von Silbernitratlösungen mit einer Platinanode an dieser Silbersuperoxyd und freie Salpetersäure entstehen und letztere an der Kathode reduziert wird, was eine Verringerung der Stromausbeute an Silber verursacht, glaubt er, daß diese Erscheinungen auch bei Benutzung von Silberanoden eintreten können, wenn an diesen die Stromdichte zu hoch wird. F. MYLIUS[5]) konnte jedoch feststellen, daß an reinen Silberanoden überhaupt kein Silbersuperoxyd auftritt und auch die Untersuchungen von K. E. GUTHE[6]) erwiesen, daß LEDUCS Erklärung nicht stichhaltig ist.

W. WATSON[7]) hat ein Zellencoulometer nach RICHARDS mit einem solchen von der RAYLEIGHschen Form verglichen. In diesem wurde eine verhältnismäßig kleine Schale von 55 ccm Inhalt angewandt, während die aus reinem Silberblech bestehende Anode an ihren Ecken nach oben umgebogen und dann mit Filtrierpapier umhüllt wurde. In letzterer Anordnung wurden 0,026% Silber mehr als in der ersteren niedergeschlagen.

G. VAN DIJK[8]) benutzte teils eine halbkugelige Platinschale von 60 ccm, teils Tiegel von 40 ccm als Kathoden und stabförmige Anoden, welche im ersteren Falle 2, im letzteren etwa 1 cm im Durchmesser hatten und von Filtrierpapierhüllen umgeben waren. Mit diesen beiden Fließpapiercoulometern wurden ein Zellencoulo-

[1]) E. BOSE, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 477. 1907.
[2]) K. JELLINEK, Ztschr. f. phys. Chem. **71**. 513. 1908.
[3]) K. EISENREICH, Ztschr. f. phys. Chem. **76**. 662. 1911.
[4]) A. LEDUC, C. R. **135**. 23 und 237. 1902; Journ. de Phys. (4) **1**. 561. 1903.
[5]) F. MYLIUS, Ztschr. f. Instrumentenk. **22**. 155. 1902.
[6]) K. E. GUTHE, Phys. Rev. **19**. 138. 1904; vgl. auch L. H. DUSCHEK und G. A. HULETT, Proc. Am. Elektrochem. Soc. **12**. 257. 1907.
[7]) W. WATSON, Phil. Trans. **198**. 449. 1902.
[8]) G. VAN DIJK, Ann. de Phys. (4) **19**. 249. 1906.

meter nach Richards und ferner ein Heber- und ein Bechercoulometer nach Kohlrausch verglichen. Während das Hebercoulometer nur ein Mehrgewicht von 0,007% über das Zellencoulometer aufwies, lag das Mittel der mit den Fließpapiercoulometern erhaltenen Ergebnisse um 0,023% höher als das des Zellencoulometers.

Unter Berücksichtigung der beobachteten Fehlerquellen ergab sich, daß 1 Coulomb der Betrag von 1,1180 mg Silber entsprach.

Die von früheren Forschern beobachteten Fehlerquellen des Silbercoulometers wurden im Jahre 1908 im englischen National Physical Laboratory durch F. E. Smith, F. Mather und T. M. Lowry[1]) und in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch W. Jäger und H. von Steinwehr[2]) einer umfassenden erneuten Prüfung unterworfen. Die erstgenannten verglichen folgende Silbercoulometer:

1. Ein Coulometer Rayleighscher Form mit Platinschale als Kathode, in welchem die Anodenzelle sich in einer Art Becher aus Filtrierpapier befand, dessen Falten erheblich über der Oberfläche des Elektrolyten durch Siegellack festgehalten wurden. Die Gestalt der Schalen erlaubte ein rasches Vermischen der austretenden Anodenlösung mit der Kathodenflüssigkeit, die vom Auftreffen der schweren Anodenlösung am Grunde der Kathode sonst veranlaßte „sternförmige“ Silberabscheidung blieb entsprechend aus, das Silber schlug sich ganz gleichmäßig über die Kathode hin nieder.

2. Ein Zellencoulometer nach Richards; es bestand aus einer Platinschale und die Tonzelle befand sich im obersten Teil des Elektrolyten. Nahe über ihrem ebenen Boden war die stabförmige Anode untergebracht.

3. Hebercoulometer, bei denen ein weiter Heber die Schalenkathode mit einem die Anode enthaltenden Becher verband.

4. Ein Coulometer, dessen Schale die Anode bildete, während als Kathode die Außenseite einer kleineren, in den oberen Teil der Zelle gehängten Schale diente.

Die Platinschalen nehmen 100 bis 450 ccm Elektrolyt auf. Die Anoden wurden vor jedem Versuch mit Silber elektrolytisch überzogen. Der Elektrolyt war meistens 15%ige Silbernitratlösung. Die Stromstärke betrug 1 Amp. und nahe 7 g Silber wurden bei jedem Versuche niedergeschlagen. Es wurden häufig mehrere verschiedene Coulometer demselben Stromkreise geschaltet, da aber stets die Stromstärke durch Vergleich des Spannungsabfalles über einen gegebenen Widerstand mit der E.-K. des Kadmiumelementes bestimmt wurde, sind die Ergebnisse aller Versuche sehr genau miteinander vergleichbar. Es ergab sich, daß die mit den vorgenannten Formen des Silbercoulometers gewonnenen Mittelwerte des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers innerhalb 0,001% untereinander übereinstimmten, während die Abweichung vom Mittel $\pm$ 0,002 bis 0,003% selten überstieg. Das elektrochemische Silberäquivalent wurde bei diesen Untersuchungen unabhängig davon gefunden, ob das Silber auf Platin oder Silber niedergeschlagen wurde oder ob der Niederschlag bei Atmosphärendruck oder stark vermindertem Drucke erhalten wurde; auch eine 25fache Vergrößerung der Elektrodenoberflächen und so auch der Stromdichte änderte das Ergebnis nicht, ebensowenig die Änderung der Silbernitratkonzentration von 1,5 auf 50%. Zur Erzielung guter Ergebnisse ist völlige Neutralität des Elektrolyten gegen Lackmus erforderlich, das Silbernitrat muß so von der anhaftenden Säure wie von einem, von Überhitzung beim Schmelzen des Salzes herrührenden Oxydgehalt befreit werden, denn war der Elektrolyt durch freie Salpetersäure etwa 0,01-normal, so wurde mit dem Fließpapiercoulometer bald 0,01 bis 0,02% zu wenig, bald um 0,01% zu viel Silber gefunden, während der zehnte Teil dieser Säuremenge das Silbergewicht in mehreren Fällen um 0,01 bis 0,02% erhöhte, in anderen fast unverändert ließ. Von einem Gehalt der Silbernitratlösung an Silberoxyd wurde gefunden, daß dieser zu schwere Silberniederschläge veranlaßt. Smith, Mather

---

[1]) F. E. Smith, F. Mather und T. M. Lowry, Phil. Trans. **207.** 545. 1908.
[2]) W. Jäger und H. v. Steinwehr, Ztschr. f. Instrumentenk. **28.** 327 und 353. 1908.



und LOWRY konnten auch feststellen, daß Silberchlorat, Silberperchlorat mit großer Genauigkeit das gleiche elektrochemische Äquivalent des Silbers geben wie reine Nitratlösung, nämlich den Wert von 1,11827 mg Ag für 1 Coulomb.

Die Ursache der sehr weitgehenden Unabhängigkeit des gefundenen elektrochemischen Silberäquivalents von den Versuchsbedingungen glauben die genannten Forscher vor allem in der Reinheit ihres Silbernitrats und der Benützung großer Elektrolytenvolumina erblicken zu dürfen, welch letzterer Umstand die etwa durch das Filtrierpapier hervorgerufenen Verunreinigungen des Elektrolyten auf kleinen Konzentrationen und somit von sehr geringem Einfluß hält.

W. JÄGER und H. VON STEINWEHR benutzten als Kathode einen Platintiegel, der fast 100 ccm Elektrolyt faßte, als Anoden dienten Silberzylinder von anfangs 9 mm Durchmesser, welche bis zur halben Dicke aufgebraucht wurden, die Stromstärke betrug etwa 0,34 Amp. Unter der mit roher Seide umhüllten Anode befand sich entweder ein flaches Glasschälchen oder die Anode befand sich in einer Tonzelle, deren Boden außen mit einer Gummikappe umgeben war, so daß die beiden Anordnungen die Silberniederschläge wesentlich an den Seitenwänden der Platintiegel sich bildeten. Die Stromstärke wurde auch hier dadurch sehr genau ermittelt, daß im Stromkreis die Spannung an den Enden eines genau bekannten Widerstandes durch Kompensationsmessung gegen die E.-K. des Kadmiumnormalelementes kontrolliert wurde. Es zeigte sich, daß das elektrochemische Äquivalent des Silbers bis auf 0,01% in beiden Coulometerformen, wie auch mit den Ergebnissen von SMITH, MATHER und LOWRY übereinstimmte, daß aber das Mittel der mit dem Bechercoulometer erhaltenen Werte um diesen Betrag anscheinend höher lag als das im Zellencoulometer beobachtete. Der Unterschied verschwand aber, als im gleichen Stromkreise ein Becher- und ein Zellencoulometer hintereinander geschaltet wurden und dabei in ersterem die Umhüllung mit Seide unterblieb. Die störende Wirkung der Seidenumhüllung konnte von FEISTEL[1]) allerdings nicht bestätigt werden.

F. KOHLRAUSCH[2]) hat die früher von ihm mit W. KOHLRAUSCH benützten Formen des Silbercoulometers einem erneuten Vergleich unterzogen. Ein Bechercoulometer mit 50 ccm Inhalt, ein solches mit 18 ccm Inhalt, ein Hebercoulometer und ein Becherglascoulometer ergaben um merklich weniger als 0,01% abweichende Ergebnisse.

E. B. ROSA, G. W. VINAL und A. S. MC DANIEL[3]) haben das RAYLEIGHsche Fließpapier-, das RICHARDSsche Tonzellen-, das POGGENDORFFsche Glasscheibenvoltameter und das Hebervoltameter verglichen. Aus ihren Untersuchungen ergibt sich, daß beim Fließpapiervoltameter sich etwas mehr Silber abscheidet als beim Tonzellenapparat. Die Mehrabscheidung ist auf die chemische Wirksamkeit des Fließpapiers zurückzuführen, vermutlich wird die Zellulose in den $AgNO_3$-Lösungen unter Bildung reduzierend wirkender Stoffe hydrolysiert. Durch diese Stoffe wird aus dem $AgNO_3$ metallisches Ag in kolloidaler Form ausgeschieden, das dann kataphoretisch an die Kathode gelangt und dort niedergeschlagen wird.

Das Aussehen des Niederschlages wird durch die Gegenwart von Verunreinigungen in den Lösungen verändert. Reine Lösungen geben kristallinische Niederschläge von sehr reinem Silber; vorhandene Kolloide jedoch zerstören die Kristalle und bringen streifige Ablagerungen hervor, die zu schwer sind[4]), als daß sie genau die Elektrizitätsmenge angeben könnten, die durch das Voltameter fließt.

[1]) FEISTEL, Ztschr. f. Instrumentenk. **30.** 114. 1910.

[2]) F. KOHLRAUSCH, Ann. d. Phys. (4) **26.** 580. 1908.

[3]) E. B. ROSA und G. W. VINAL, Bull. of the Bureau of Stand. **9.** 151. 1913; E. B. ROSA, G. W. VINAL und A. S. MC DANIEL, Bull of the Bureau of Stand. **9.** 151 und 209. 1912; G. W. VINAL und WM. M. BOVARD, J. Am. Chem. Soc. **38.** 496. 1916; J. FRANKLIN Inst. **181.** 561. 1916; E. B. ROSA und G. W. VINAL, J. Washington Acad. **6.** 478. 1916; J. FRANKLIN Inst. **182.** 106. 1916; ROSA, Elektrotechn. Ztschr. **34.** 232, 1168. 1913; vgl. dagegen die Mitteilung der Phys.-Techn. Reichsanstalt. I. Instrument. **35.** 819. 1914.

[4]) V. KOHLSCHÜTTER und H. SCHACHT, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 172. 1913.



Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten von großen und kleinen Voltametern, die gleichzeitig benutzt werden, ist beweisend für die Reinheit des Elektrolyten.

Beim Erhitzen von Silberniederschlägen auf 600° ergaben sich Gewichtsverluste die auf Einschlüsse in dem Niederschlag hindeuteten; sie betrugen für reine Elektrolyte im Durchschnitt 0,004%, für unreine dagegen mehr. Bei derartigem Erhitzen der Silberniederschläge entsteht in den Platingefäßen eine Silberplatinlegierung beim Lösen des Silbers hinterbleibt dann eine Schicht von Platinschwarz, die bei der nächsten Benützung des Gefäßes zu Irrtümern Veranlassung geben kann.

Für den Wert des elektrochemischen Äquivalents des Silbers finden diese Forscher 1,118 mg/Coulomb, während Laporte[1]) ihn zu 1,11829 bestimmte.

Stehen nach der Beobachtung von G. A. Hulett und G. W. Vinal[2]) die Voltametergefäße, in denen sich gefälltes Silber befindet, in Berührung mit Wasser, so löst sich das Silber allmählich auf, wobei es sich um einen elektromotorischen Prozeß handelt. Infolgedessen ist es wünschenswert, die Niederschläge möglichst kurz auszuwaschen.

T. W. Richards und F. O. Anderegg[3]) haben eine weitere Fehlerquelle festgestellt, nämlich den Einschluß von Elektrolyten durch den Silberniederschlag. Die eingeschlossene Mutterlauge befindet sich teilweise innerhalb der Kristalle, teilweise zwischen den Kristallen und der Kathodenwand. Die Menge der Einschlüsse wächst mit wachsender Fläche und Rauhigkeit der Kathode. Sie liegt zwischen 0,004 und 0,035% vom Gewicht des Ag. Die Einschlüsse werden durch Glühen des Silbers entfernt, nach dem Glühen zeigt sich das Silber sehr rein. Für den Wert des Silberäquivalentes wird 1,1179 gefunden. Die besten Resultate wurden bei Trennung der Kathoden- und Anodenflüssigkeit durch eine kleine, die Anode umgebende Tonzelle erreicht, bei einer hochpolierten Kathode und einem reinen Elektrolyten ohne Zusätze.

Silbernitrat besitzt nach T. M. Lowry[4]) die Fähigkeit, eine Anzahl von Silbersalzen, wie AgCl, zu lösen. Dadurch können bei Beschickung des Coulometers mit $AgNO_3$ Fehler entstehen, sofern die durch Elektrolyse verdünnte Lösung AgCl ausfallen läßt. das zusammen mit dem abgeschiedenen Ag zur Wägung gelangt.

Die Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Forschern festgestellten Werte der von 1 Coulomb abgeschiedenen Silbermenge.

Tabelle 2.

F. und W. Kohlrausch	1,1183 mg Ag
Kahle	1,1183 „ „
Guthe	1,11773 „ „
van Dijk	1,1180 „ „
Smith, Mather und Lowry	1,11827 „ „
Jäger und Steinwehr	1,11827 „ „
F. Kohlrausch	1,1188 „ „
Laporte	1,11829 „ „
Rosa und Vinal	1,11800 „ „
Richards und Anderegg	1,1179 „ „
Bovard und Hulett	1,11798 „ „

1) Laporte, C. R. 150. 278. 1910.

2) G. A. Hulett und G. W. Vinal, Journ. of Phys. Chem. 19. 173. 1914; J. S. Laird und G. A. Hulett, Trans. Amer. Chem. 22. 345. 1913; G. D. Bruckner und G. A. Hulett, ebenda S. 367.

3) T. W. Richards und F. O. Anderegg, Journ. Amer. Chem. Soc. 37. 7 und 675. 1915; Journ. Amer. Chem. Soc. 38. 2044. 1916; J. Obata, Proc. Tôkyô Math.-Phys. Soc. (2) 8. 437. 1916; W. M. Bovard und G. H. Hulett, Journ. Amer. Chem. Soc. 39. 1077. 1917.

4) T. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. A. 91. 53. 1914.

D) Das Kupfercoulometer.

Bequemer als die Handhabung des Silbercoulometers ist die des bei präparativen Arbeiten deshalb meistens benützten Kupfercoulometers[1]); hier wird das Gewicht des an der Kathode aus Sulfatlösung niedergeschlagenen Kupfers zur Bestimmung der verbrauchten Strommenge benützt. Der Apparat wird zweckmäßig so hergerichtet, daß man an den Breitseiten eines rechteckigen Glastrogs zwei in Pergamentpapier gehüllte Bleche aus gewöhnlichem Handelskupfer anbringt, welche miteinander parallel geschaltet, als Anode dienen. In der Mitte zwischen ihnen und parallel zu ihnen hängt ein als Kathode dienendes, dünnes Kupferblech an einem Kupferdraht. Der Elektrolyt besteht aus einer 125 g $CuSo_4 \cdot 5\,H_2O$ und 50 g H_2SO_4 in 1 l enthaltenden Lösung, welcher man 50 g Alkohol[2]) oder Weinsäure[2]) zusetzt, wenn das Kupfercoulometer bei kleineren Stromstärken (unter 1 Amp.) möglichst genaue Angaben liefern soll. Die beiderseitige Oberfläche der Kathode muß so bemessen sein, daß bei Benutzung des genannten Elektrolyten auf 1 ccm nicht mehr, als 0,02 bis 0,03 Amp. und nicht weniger als 0,005 Amp., am besten 0,01 bis 0,015 Amp. kommen. Vernachlässigt man dies, so wird das Kupfer entweder in lockerer, zur genauen Wägung weniger geeigneter Form niedergeschlagen oder sein Gewicht erscheint zu gering. Da bei der Betätigung des Kupfercoulometers, zumal bei größerer Stromstärke der Elektrolyt sich leicht entmischt, indem seine oberen Schichten sich verdünnen und dadurch hier die Gefahr lockerer Metallabscheidung steigt, tut man gut, bei jeder auf längere Versuchsdauer berechneten Benutzung des Kupfercoulometers für ein Rührwerk Vorsorge zu treffen. Bei normalem Verlauf der Kupferabscheidung auf der Kathode erscheint das Metall als dichter, nahezu glatter, schön hellrosa gefärbter Niederschlag, den man nach Schluß des Versuches nur abzuspülen und bei weniger feinen Versuchen mit einem Tuch, sonst durch kurzes Einstellen in ein etwa 160° heißes Luftbad zu trocknen braucht.

Sehr schwache Ströme können mit dem Kupfercoulometer nicht mit Genauigkeit gemessen werden[3]), in diesem Falle wird sich, da die Abscheidung des Kupfers sehr langsam vor sich geht, etwas von dem frisch niedergeschlagenen Kupfer im Elektrolyten auflösen. Diese Störung kann teilweise vermieden werden: durch Verhütung des Eindringens von Sauerstoff in das Coulometer, durch Zusatz von Weinsäure an Stelle von Alkohol und durch Ausführung der Elektrolyse bei 0°. Es wird auch empfohlen, bei Anwendung kleiner Stromdichten einen empirischen Korrektionsfaktor dem Resultate hinzuzufügen, man multipliziert die kathodisch abgeschiedene Kupfermenge mit $0{,}002/d$, wo d die Stromdichte bedeutet.[4])

Die weiter oben geschilderten Vorschriften bezwecken hauptsächlich die störende Wirkung der neben den $Cu^{\cdot\cdot}$ stets vorhandenen $Cu^{\cdot}$ zu beseitigen. Die Konzentration des Kuprosalzes einer mit molekularer Kupfervitriollösung im Gleichgewicht stehenden Kuprosulfatlösung ist bei 18° $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ Grammatomen Kupfer entsprechend gefunden worden.[5]) Diese Menge nimmt der vom Masseneinwirkungsgesetz geforderten Gleichung

$$\frac{C_{Cu^{\cdot\cdot}}}{(C_{Cu^{\cdot}})^2} = \text{konst.}$$

---

[1]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 45; Ztschr. f. Elektrochem. 3. 479 und 493. 1897; Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Ztschr. f. phys. Chem. 32. 321. 1900; E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, Dresden 1913, S. 21.

[2]) F. Oettel, Chem. Ztg. 17. 543 und 577. 1893.

[3]) A. K. Datta und N. Dhar, Journ. Amer. Chem. Soc. 38. 1156. 1916.

[4]) Hammerl, Wien. Ber. (2) 88. 278. 1883.

[5]) R. Luther, Ztschr. f. phys. Chem. 38. 395. 1901.

entsprechend mit zunehmender Kupfervitriolkonzentration zu, auch Temperaturzunahme begünstigt die Kuprosalzbildung[1]), ferner muß berücksichtigt werden, daß, sobald die Kupferanode nur etwas stärkeren Stromdichten ausgesetzt wird, sie in einen Zwangszustand gerät, in welchem sie mehr Kuproionen entsendet als der obigen Gleichung entspricht; entfernt sich die so entstandene kuprosalzreiche Lösung, sei es durch Diffusion oder Konvektion, von der Anode, so wird sich ein Teil ihres Kuprosalzgehaltes, da sie ja an diesem übersättigt ist, zersetzen, wobei Kupferpulver entsteht.[2]) Das Einschließen dieses im Elektrolyten schwebenden Pulvers in den Kathodenniederschlag würde den letzteren ebenso zu hoch erscheinen lassen wie die Entladung von Kupferionen an der Kathode.

Der Zusatz von Schwefelsäure bezweckt die Vermeidung der Oxydulbildung, welche das Gewicht des Kathodenniederschlages höher erscheinen ließ. Aber auch die Struktur des abgeschiedenen Kupfers wird infolge des eingelagerten Oxyduls eine ungleichmäßige, denn solche Metallniederschläge bilden unzusammenhängende Anwüchse an der Kathode. Die günstige Wirkung des Alkoholzusatzes wird teilweise dadurch hervorgerufen, daß die Dissoziation des Kupfersulfates und so auch die Konzentration der störenden Kuproionen zurückgedrängt wird, teilweise, weil vermutlich der Alkohol den im Elektrolyten sich lösenden Luftsauerstoff schneller verbraucht als das Kuprosulfat, dessen Oxydation ja die Bildung weiterer störender Kuproionen ermöglicht.

Die Genauigkeit der Angaben des Kupfercoulometers beträgt im günstigsten Falle 0,1°/₀.[3])

E) Geschichte des Kupfercoulometers.

Jacobi[4]) hat bereits im Jahre 1855 aus dem Gewichtsverlust einer in verdünnte Schwefelsäure tauchende Kupferanode beim Stromdurchgange auf die hindurchgeflossene Elektrizitätsmenge geschlossen. Perrot[5]) hat statt des Gewichtsverlustes der Anode das Mittel aus letzterem und der Gewichtszunahme der Kathode als Maß der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge herangezogen. Vanni[6]) ersetzte dann die Schwefelsäure durch eine schwach sauere Kupfersulfatlösung.

Ryan[7]) verwendete zwei konaxiale Spiralen aus reinem Kupfer als Elektroden, während die heute gebräuchliche Form des Kupfervoltameters von Oettel[8]) eingeführt wurde.

Th. Gray[9]) hat beim Vergleich der Angaben des Silber- und des Kupfercoulometers 0,329 mg Kupfer als 1,185 mg Silber entsprechend gefunden.

W. K. Shepard[10]) verwendet als Elektrolyten eine durch Kochen luftfrei gemachte und mit metallischem Kupfer behandelte Kupfervitriollösung, der er etwas Chlorammonium zusetzt. Im günstigsten Falle erreicht er eine Genauigkeit von 0,1°/₀.

---

[1]) F. Foerster und O. Seidel, Ztschr. f. anorg. Chem. **14.** 106. 1897; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 511. 1899; F. Fischer, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 177. 1904; vgl. auch die Ausführung des Kapitels **44**, S. 598; J. Meyer, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 728. 1909; Dony-Hénault, Bull. Soc. Chim. Belg. **24.** 56. 1909; Dede, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 238. 1911.

[2]) E. Wohlwill, Berg. u. Hütten-Ztg. 257. 1888; Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 311. 1903; F. Foerster und O. Seidel, a. a. O.; eine in manchen Punkten verschiedene Auffassung über die Vorgänge im Kupfercoulometer vertreten Jean Meyer, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 12. 1909, und Dony-Hénault, ebenda, **15.** 452. 1909.

[3]) L. Dede, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 238. 1911.

[4]) W. Jacobi, Bull. de St. Petersb. **9.** 333. 1855.

[5]) W. Perrot, C. R. **49.** 37. 1859.

[6]) W. Vanni, Wied. Ann. **44.** 214. 1891.

[7]) W. Ryan, Lum. électr. **34.** 330. 1889.

[8]) W. Oettel, Chem. Ztg. **17.** 543. 1893.

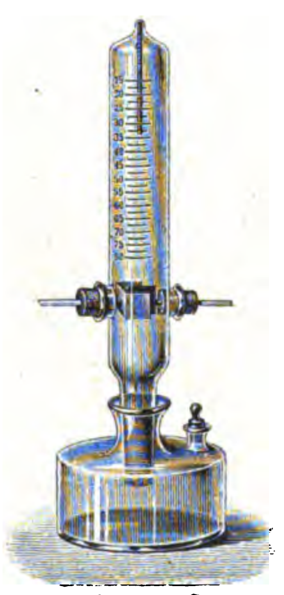
[9]) Th. Gray, Phil. Mag. (5) **22.** 389. 1886; **25.** 179. 1888.

[10]) W. K. Shepard, Amer. Journ. Science (4) **12.** 49. 1901.

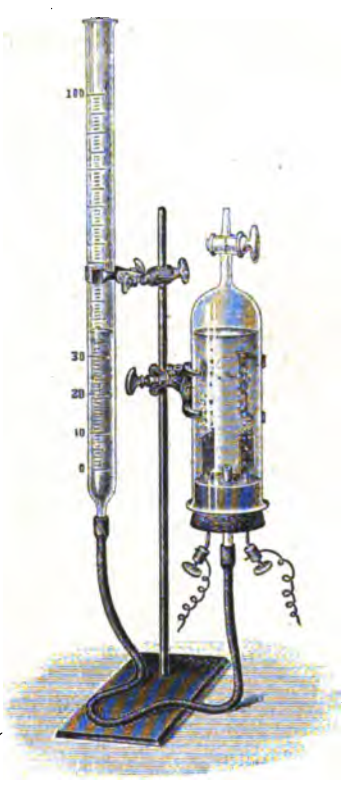
J. M. BELL[1]) wies die Unschädlichkeit der Anwesenheit von Eisensalzen auf die Angaben des Kupfercoulometers nach. Die neueren Untersuchungen über das Kupfercoulometer finden sich bereits weiter oben besprochen, insbesonders die für das Verständnis des Kupfercoulometers so wichtigen Untersuchungen F. FOERSTERS und seiner Mitarbeiter einerseits, von TH. RICHARDS und seiner Mitarbeiter andererseits.

F) Das Knallgascoulometer.

Die hindurchgeströmte Elektrizitätsmenge wird beim Knallgascoulometer[2]) aus der Quantität des aus Natronlauge vom Strome entwickelten Wasserstoff-Sauerstoffgemisches bestimmt. Man benützt als Elektrolyt eine 15%ige Natronlauge, die in einen durch einen Gummistopfen verschließbaren Glastrog gefüllt wird, durch den Gummistopfen führen zwei Elektrodenbleche und ein Gasableitungsrohr. Bei Strömen unterhalb 0,5 Amp. verwendet man Platinbleche von



Figur 286.[3])



Figur 287.

10 ccm, bei größeren Stromstärken Nickelbleche von entsprechender Abmessung, häufig in Form zweier konzentrischer Zylinder. In den mit Nickelelektroden versehenen Knallgascoulometern wird unter Umständen, infolge der anodischen Bildung von Nickelsuperoxyd, zu wenig Knallgas entwickelt.[4]) In Fig. 286 ist das von F. KOHLRAUSCH konstruierte Knallgasvoltameter abgebildet. Dasselbe besteht aus einem in Kubikzentimeter geteilten weiten Rohr, welches durch einen Schliff in den Hals eines weiten Gefäßes eingesetzt wird. Das entwickelte Knallgas treibt das Wasser aus dem geteilten Rohr heraus und sein Volumen wird dann direkt an der Röhre abgelesen, seine Temperatur an dem in der Röhre befindlichen Thermometer. Will man Knallgas trocken über Quecksilber auffangen, so kann man sich des von BUNSEN konstruierten Zersetzungsapparats (Fig. 287) bedienen.

[1]) J. M. BELL, Journ. phys. Chem. 7. 652. 1903.

[2]) F. KOHLRAUSCH, Elektrotechn. Ztschr. 7. 90. 1885; F. OETTEL, Ztschr. f. Elektrochem. 1. 355. 1894; K. ELBS, Journ. f. prakt. Chem. 43. 39. 1891.

[3]) Die Fig. 286, 287 und 289 sind aus MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Phys. 1909, entnommen.

[4]) E. H. RIESENFELD, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 621. 1906.

Das Knallgascoulometer bietet den großen Vorteil, daß man mit seiner Hilfe, wenn bei einer Elektrolyse Wasserstoff oder Sauerstoff entsteht, die Stromausbeute des Vorganges zu beliebigem Zeitpunkte bestimmen kann, ohne die Elektrolyse unterbrechen zu müssen. Man schaltet im selben Stromkreis den Apparat, in welchem die betreffende Elektrolyse stattfindet und ein Knallgascoulometer hintereinander, fängt einzeln die aus beiden gleichzeitig entweichenden Gase gleich lange in zwei unter Wasser tauchenden, oben mit Hahn verschlossenen Gassammelröhren auf, mißt nach Abbruch des Gassammelns die zwei Volumina mit Hilfe einer Hempelschen Bürette, bestimmt den Sauerstoffgehalt des Gases analytisch, der Rest gibt dann den Wasserstoffgehalt an. Der Vergleich der so festgestellten Wasserstoff- bzw. Sauerstoffmengen, welche die Elektrolyse und das Knallgascoulometer liefert, ergibt unmittelbar den Wert der kathodischen bzw. anodischen Stromausbeute. Es sind verschiedene Vorrichtungen beschrieben worden, welche ein bequemes Auffangen und ein Messen der Gase ermöglichen.[1])

Das Knallgascoulometer wird in der Elektrostatik auch zur Kapazitätsbestimmung verwendet, die unbekannte Kapazität wird z. B. auf 500 Volt aufgeladen und dann durch ein Knallgascoulometer entladen, eventuell öfters geladen und entladen; aus der in der angebrachten Kapillarröhre abgelesenen, in der Regel nur Kubikmillimeter betragenden Knallgasmenge läßt sich die gesuchte Kapazität berechnen.[2])

Wasserstoffcoulometer kommen auch als Elektrolytzähler in Verwendung.[3])

G) Geschichte des Knallgascoulometers.

Bunsen[4]) konstruierte im Jahre 1854 ein Knallgasvoltameter, wo die störende Bildung von H_2O_2, O_3 und SO_3 durch Erwärmung des Elektrolyten auf 60° vermieden wurde, um die gleichfalls störende Wirkung der Löslichkeit des Knallgases im Elektrolyten auszuschalten hat er durch eine vorherige Elektrolyse den Sättigungszustand bereits zu Beginn des eigentlichen Versuches hergestellt. Kohlrausch[5]) hat später eine viel benützte Form des Knallgascoulometers eingeführt, die im wesentlichen aus einer aus einem Gefäße hervorragenden Meßröhre besteht. Andere Formen wurden von Wolff[6]), Rosenfeld[7]), Minet[8]), Brüggemann[9]), Naber[10]), Lehfeldt[11]), Jolly[12]), F. C. G. Müller[13]) entworfen.

Den von Ostwald (1879) geäußerten Gedanken, die im Knallgasvoltameter entwickelte Knallgasmenge manometrisch zu bestimmen, haben Bredig und Hahn[14]) im Knallgasmanometer verwirklicht.

Es wurden auch solche Knallgascoulometer, richtiger Wassercoulometer, konstruiert, bei denen man aus dem Verlust des Wassergewichtes auf die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge schließt und zu diesem Zwecke das Voltameter mit seinem flüssigen Inhalt einmal vor dem Versuche, dann nach dem Versuche und endlich, nachdem die Zersetzungsprodukte fortgeleitet wurden, abwägt.[15])

---

[1]) A. Paragh, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **2.** 17. 1888; G. Bredig und O. Hahn, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 259. 1900; J. Tafel, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **33.** 2219. 1900; A. Spies, Phys. Ztschr. **8.** 767. 1907; E. Müller und H. Schellhaas, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 258. 1907.

[2]) Vgl. G. Mie, Lehrbuch der Elektrizität und Magnetismus, S. 150.

[3]) A. S. Hatfield, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 547. 1914.

[4]) W. Bunsen, Pogg. Ann. **91.** 620. 1854.

[5]) F. Kohlrausch, Elektrotechn. Ztschr. **7.** 190. 1885.

[6]) W. Wolff, Elektrotechn. Ztschr. **8.** 316. 1886.

[7]) W. Rosenfeld, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **18.** 867. 1885.

[8]) W. Minet, Lum. electr. **22.** 50. 1886.

[9]) W. Brüggemann, Ztschr. f. Instr. 417. 1893.

[10]) W. Naber, Electrician, Aug. 1914.

[11]) W. Lehfeldt, Phil. Mag. (6) **15.** 614. 1908.

[12]) W. Jolly, Proc. Dubl. Soc. **7.** 559. 1894.

[13]) F. C. G. Müller, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **14.** 40. 1901.

[14]) W. Bredig und W. Hahn, Ztsch. f. Elektrochem. **7.** 259. 1900.

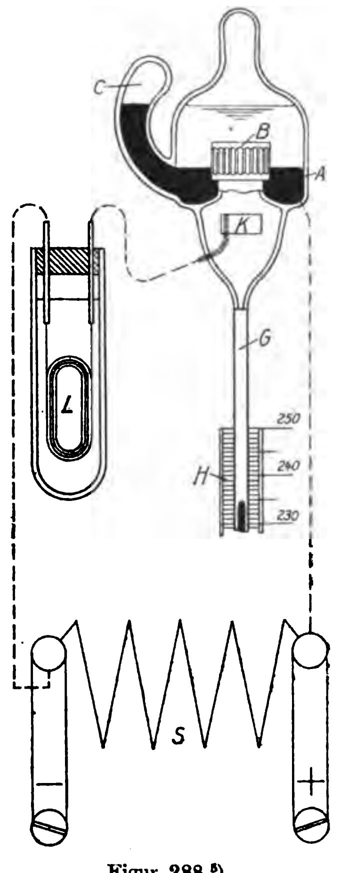
[15]) W. Bunsen, Pogg. Ann. **91.** 620. 1854; W. Ledingham, Elektrotechn. Ztschr. **6.** 275. 1884.

Die Gegenwart von Eisensalzen beeinflußt die Angaben des Coulometers ungünstig, da ein Teil des Stromes statt zur Knallgasentwicklung, zur Oxydation bzw. Reduktion der Eisensalze verbraucht wird.[1])

H) Das Quecksilbercoulometer. Amperestundenzähler.

Das Knallgascoulometer ermöglicht, während der Elektrolyse in beliebigem Zeitpunkte, durch eine einfache volumetrische Ablesung, die Menge des hindurchgegangenen Stromes äußerst bequem zu bestimmen, da aber schon geringere Strommengen verhältnismäßig große Gasvolumina entwickeln, bedient man sich, falls es sich um die Messung größerer handelt, häufig des Quecksilbercoulometers. Das Quecksilber wird hier an einer Iridiumkathode aus einer Quecksilberjodkaliumlösung, $^1/_2\,HgJ_2$ auf 5 KJ, abgeschieden.[2])

Die Einrichtung eines solchen von A. Wright zusammengestellten Amperestundenzählers[3])(Fig. 288)[4]) ist die folgende: Das Glaßgefäß *A* enthält in einem ringförmigen Raume, wie durch Fig. 288 veranschaulicht, das als Anode dienende Quecksilber; darunter befindet sich die zylindrische Kathode *K*; der Strom wird beiden durch eingeschmolzene Platindrähte zugeführt. Ein Zaun von Glasstäben *B* verhindert mechanisches Übertreten des Quecksilbers zu *K*; das Metall, welches aus der das Glasgefäß füllenden Lösung hier abgeschieden wird, fällt als feiner Regen herab und sammelt sich im Rohre *G*; an einer Skala kann hier seine Volumenzunahme abgelesen werden. Diese ist so geeicht, daß man unmittelbar Amperestunden oder, wenn bei bekannter unveränderter Spannung die Stromentnahme erfolgt, Wattstunden abliest. Hat sich im Laufe des Gebrauches *G* mit Quecksilber gefüllt, so kippt man den Apparat für einen Augenblick so, daß alles Quecksilber nach *C* fließt. Da die Abscheidung auch kleiner Quecksilbermengen für eine hinreichend sichere Volumablesung genügt und schwache Strombelastung für den störungsfreien Verlauf der gewünschten Elektrolyse erforderlich ist, wird der eigentliche Meßapparat in einen Nebenschluß gelegt, während der Hauptstrom durch das Konstantanblech *S* fließt.



Figur 288.[5])

Es hat sich insbesonders das von der Firma Schott und Gen. als Stiazähler in den Handel gebrachte Meßinstrument weitgehend eingebürgert.

Es werden auch Quecksilbercoulometer mit Quecksilberperchlorid als Elektrolyten empfohlen.[6])

---

[1]) J. M. Bell, Journ. phys. Chem. **7.** 652. 1903.

[2]) H. S. Hatfield, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 728. 1909; vgl. auch W. v. Bolton, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 74. 1895. — Über die Voltametrische Wage siehe W. Pfanhauser, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 923. 1901; **9.** 669. 1903; G. Langbein, ebenda **9.** 923. 1903.

[3]) Vgl. auch H. Danneel, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 139. 1905.

[4]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 47.

[5]) Die Figg. 288, 290—295, 297, 298, 300—304, 305 und 306 sind aus F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl., 1915, entnommen.

[6]) Mathers und German, Indiana Univ. Bull. **8.** 41. 1911; vgl. auch R. Lenz, Beibl. **1.** 298. 1877; Potier, C. R. **108.** 396. 1889; Pfeifer, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **8.** 273. 1887.

Es käme außer den erwähnten von den Metallcoulometern noch das Kadmiumcoulometer[1]) in Betracht, welches Meßinstrument sehr genaue Bestimmungen erlaubt, wogegen das Bleicoulometer[2]) und Antimoncoulometer[3]) sich weniger zur Messung von Elektrizitätsmengen eignen. Es wurde auch ein Tellurcoulometer konstruiert, unter Anwendung von Flußsäure als Elektrolyten.[4])

Außerordentlich geringe Elektrizitätsmengen von etwa nur 100 elektrostatischen Einheiten können mit Hilfe des Mikrocoulometers[5]) bestimmt werden.

I) Das Titrationscoulometer.

Zur Messung kleinerer Elektrizitätsmengen hat sich auch das Titrationsvoltameter als brauchbarer erwiesen. Hat man in einem hohen zylindrischen Gefäß unten eine spezifisch schwere, angesäuerte Jodkaliumlösung, oben verdünnte Salzsäure, so scheidet der Strom unten an der Anode Jod ab, welches nach dem Herauslassen der gesamten Lösung durch einen entsprechenden Glashahn mit Natriumthiosulfat titriert wird.[6]) Das so ermittelte elektrochemische Äquivalent des Jods ergab sich zu 1,31507 mg pro Coulomb[7]), und der Ladung des Grammions entsprachen 96254 Coulomb.[8]) Bei einer ähnlichen Anordnung wird eine Silberanode in Salpetersäure anodisch behandelt[9]) oder eine Eisenalaunlösung elektrolysiert.[10]) Im ersten Falle titriert man das gebildete $AgNO_3$, im zweiten das vom Strom reduzierte Eisenoxydulsalz.



Figur 289.

5. Die Stromausbeute.

Selten wird bei der Elektrolyse eine einzige Ionengattung entladen, muß man doch, wie wir bei der Behandlung des Kupfercoulometers gesehen haben, sogar bei der zu den allereinfachsten gehörenden Abscheidung des Kupfers besondere Maßregeln ergreifen, um mit Sicherheit die Entladung einer einzigen Ionenart zu erreichen. Abscheidung verschiedener Ionenarten desselben Elementes, ferner von Ionen von verschiedenen vorhandenen Elementen, sehr häufig auch denen des Wassers komplizieren die Elektrodenvorgänge, wozu sich noch die Möglichkeit sekundärer Reaktionen der abgeschiedenen Produkte mit dem Elektrolyten gesellt. Es ist von großer Wichtigkeit festzustellen, welcher Bruchteil des gesamt verwendeten Stromes zur Abscheidung einer bestimmten Substanz diente, dieser Bruchteil wird die Stromausbeute des betreffenden elektrolytischen Prozesses genannt. Feststellung der durchgeströmten Elektrizitätsmenge, etwa mit dem Coulometer, Kenntnis des elektrochemischen Äquivalents der betreffenden Substanz und analytische Bestimmung der davon abgeschiedenen Menge liefert unmittelbar die Stromausbeute.

---

1) E. W. Washburn und S. J. Bates, Trans. Am. Electrochem. Soc. **22.** 397. 1912; J. S. Laird und G. A. Hulett, Trans. Am. Electrochem. Soc. **22.** 385. 1912; H. Danneel, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 155. 1897; Lepley-Hardins, Beibl. **22.** 4. 1848.

2) F. Fischer, K. Thiele und E. B. Maxted, Ztschr. f. anorg. Chem. **67.** 302 und 339. 1910.

3) J. Popper, Lieb. Ann. **233.** (2) 153. 1886; E. Cohen und T. Strengess, Beibl. **27.** 806. 1903.

4) G. Gallo, Rend. R. Accad. d. Lincei Roma **14.** 23 und 104. 1905.

5) C. T. R. Wilson, Cambr. Proc. 19. Mai 1919.

6) Herroun, Phil. Mag. (5) **40.** 1895; A. Danneel, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 154. 1896; A. Kreider, Phys. Ztschr. **6.** 582. 1905; G. Gallo, Gazz. chim. ital. **36.** II. 110. 1916; E. W. Washburn und S. J. Bates, Journ. Amer. Chem. Soc. **34.** 1341. 1912; C. Drucker, M. Tarle und L. Gomez, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 3. 1913.

7) E. B. Rosa und G. W. Vinal, Journ. of Washington Acad. **6.** 478. 1916. Der Vorschlag eines Jodcoulometers entstammt bereits von Riess (Abh. **1.** 105; Pogg. Ann. **67.** 135. 1846; **69.** 31. 1849).

8) E. W. Washburn und S. J. Bates, Journ. Amer. Chem. Soc. **34.** 1341, 1515. 1912.

9) W. Kistiakowski, Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 105. 1900.

10) Z. Karaoglanoff, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 489. 1905.



Bei der Elektrolyse von Zinkchlorid wird z. B. an der Kathode neben Zink auch Wasserstoff, an der Anode neben Chlor auch Sauerstoff abgeschieden, die Summe der Stromausbeuten an Wasserstoff und an Zink bzw. an Chlor und Sauerstoff wird insgesamt 1 sein. Man sieht hier unmittelbar, wozu der Stromanteil verwendet wurde, der z. B. nicht zur Abscheidung von Zink diente.

Die Stromausbeute, mit welcher, bei 0,01 Amp/qcm und 20° Zink aus verschiedenen, an Schwefelsäure 1-mol. $ZnSO_4$ Lösungen abgeschieden wird, zeigen die folgenden Zahlen[1]): 2 n-$ZnSO_4$ 90%; 0,25-n. $ZnSO_4$ 67%; 0,06-n. $ZnSO_4$ 16%.

Die Elektrolyse von in Pyridin, Anilin, Benzonitril, Chinolin oder Aceton gelöstem Silbernitrat erfolgt mit theoretischer Ausbeute.[2])

Von besonderem Interesse ist die Frage nach der Größe der Stromausbeute bei den schmelzflüssigen Elektrolysen. Bei den hohen Temperaturen, bei welchen diese in der Regel stattfinden, zeigen fast alle Elektrolysenprodukte eine Reaktionsfähigkeit miteinander und mit dem Elektrolyten. Sowohl die Anoden- wie die Kathodenprodukte durchqueren die Schmelze, reagieren prompt miteinander und die Elektrolyse verläuft mit einer geringen Stromausbeute, häufig sogar mit der Stromausbeute Null, nicht nur an dem gewünschten Produkte, sondern überhaupt an jedem Produkte. Wäre die elektrolytische Natur des Vorgangs durch die Polarisationsmessungen an den Elektroden und durch den chemischen Nachweis der Reaktion der Elektrodenprodukte miteinander innerhalb der Schmelze nicht erwiesen, so würde der Stromdurchgang leicht als ein in einem metallischen Leiter stattfindender gedeutet werden. Von den überhaupt keine nachweisbare Stromausbeute liefernden Elektrolysen sind die der in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetalle[3]) und die bei hoher Temperatur erfolgende Elektrolyse von Oxydgemischen[4]) von besonderem Interesse.

In den folgenden Tabellen (Tabelle 3) sind die Ergebnisse der Untersuchung der Chlorbleielektrolyse a) bei verschiedenen Elektrodenabständen, b) bei eingehüllten und nicht eingehüllten Elektroden, c) bei verschiedenen Temperaturen, d) verschiedenen Stromdichten und e) bei steigendem Kaliumchloridzusatz zusammengestellt.[5])

Tabelle 3.

Elektrolyse des Bleichlorids im V-Rohr.

a) Stromstärke 1 Amp. $T = 600°$. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Elektrodenabst. in mm	Kat. Stromausb. in %
2,5	77,5
5	79,2
10	81,3
25	85,4
35	87,6
60	87,5

c) Stromstärke 1 Amp. Dauer 40 Min.

T	Kat. Stromausb. in %
540	91,8
600	83,4
700	76,0
800	55,1
900	20,0
956 (Siedepunkt des $PbCl_2$)	0

[1]) A. Beyer, Dissert., Dresden 1906.

[2]) W. Kahlenberg, Journ. of phys. Chem. 3. 379. 1899; 4. 349. 1900.

[3]) H. P. Cady, Journ. of phys. Chem. 1. 707; Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. 23. 277. 1901; Legrand, L'Eclairage electrique 26. 88. 1901. Über die Stromausbeute bei der Elektrolyse einer Jodkaliumlösung, wenn sich die Anode in Luft befindet, vgl. K. Klüpfel, Dissert., Marburg 1904; über die bei der Elektrolyse von Ätzkalilösungen E. Bose, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 588. 1904; über die bei der Elektrolyse von Schwefelsäure F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. 20. 485. 1914.

[4]) W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. 6. 41. 1899; E. Bose, Jahrb. d. Elektrochem. 9. 220. 1902; J. Koenigsberger, Phys. Ztschr. 14. 643. 1913; vgl. auch Bd. III dieses Handbuchs S. 668.

[5]) W. Helfenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. 23. 255. 1900; W. Appelberg, Ztschr. f. anorg. Chem. 36. 36. 1903; W. Frei, Dissert., Zürich 1906; vgl. auch R. Lorenz und F. Kaufler, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Leipzig 1909, S. 33; R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle a. S., 1905, Bd. II.

b) $T = 520^0$.

	Kat. Stromausbeute in %
Anode eingekapselt	97,95
Kathode eingekapselt	99,46
Beide Elektroden eingekapselt . . .	99,98

d) $T = 600^0$. Elektrodenabstand 34 mm. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Stromstärke in Amp.	Kat. Stromausb. in %
2	95,3
1	92,6
0,5	89,7
0,3	84,1
0,1	72,8
0,05	44,4
0,03	19,7
0,01	0,1

e) Elektrodenabstand 35 mm. $T = 700^0$. Stromstärke 1 Amp.

Gewichtsprozent KCl	Bleiausbeute in %
0	80,3
2,4	85,0
5,1	87,8
8,2	89,9
11,9	92,8
16,1	94,6
27,3	96,6
44,6	97,7
74,9	98,7

Die Stromausbeuten variieren je nach den Versuchsbedingungen zwischen 0 und 99,8%.

Vergrößerung des Elektrodenabstandes, Einhüllung der Elektroden, Arbeiten bei möglichst tiefen Temperaturen, große Stromdichte, wie auch der Zusatz von Salzen, die bei der Elektrolyse nicht zersetzt werden, begünstigen die Stromausbeute. Die Erklärung der Abhängigkeit der Stromausbeute von den erwähnten Faktoren ist die folgende: Schmilzt man metallisches Blei mit geschmolzenem Chlorblei zusammen, so bemerkt man das Emporsteigen schwarzbrauner Schlieren, die von der Grenzfläche der zwei Phasen ausgehen und allmählich die ganze Schmelze schwarzbraun färben. Diese Metallnebelbildung[1]) wird durch Erhöhung der Temperatur stark begünstigt; wird die letztere erniedrigt, so sinkt vor dem Erstarren der Schmelze ein feiner schwarzer Nebel, der wie ein feinverteiltes Metall aussieht, zu Boden und die Schmelze nimmt eine schwachrötlichgelbe Färbung an. In der festen Schmelze lassen sich ganz kleine metallische Einschlüsse auch mit dem bloßen Auge erkennen. Entfernt man die metallische Phase, so entfärbt sich bei Luftzutritt die braunschwarz gefärbte Schmelze nur sehr allmählich, dagegen momentan bei der Zuführung von stärkeren Oxydationsmitteln, wie etwa Chlor oder Bleisuperoxyd. Aus den zur Entfärbung erforderlichen Bleisuperoxydmengen wurde die in der Schmelze bei verschiedenen Temperaturen lösliche Bleimenge ermittelt[2]), die Ergebnisse sind aus der Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4.

T	$L \cdot 10{,}000$
550°	1,54%
610	3,74
615	4,10
670	7,46

L = Löslichkeit von Pb in $PbCl_2$ in Prozent.

Die Löslichkeit von Blei in Chlorblei ist demnach sehr gering, trotzdem ist das Auftreten von Metallnebeln in der Umgebung der Kathode und deren Hinübergelangen ins anodische Bereich die Hauptursache der mangelhaften Stromausbeute bei der Chlorbleielektrolyse, denn die rasch entstehenden, kleinen Metallnebelmengen werden außerordentlich schnell vom anodisch entwickelten Chlor verzehrt, zu Chlorblei vereinigt, und so bilden sich immer wieder neue Nebel auf Kosten des kathodisch abgeschiedenenen Metalles. Je höher die Temperatur, desto geringer ist

[1]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. II, Halle 1906.
[2]) R. Lorenz, G. v. Hevesy und E. Wolff, Ztschr. f. phys. Chem. 76. 736. 1911.

die Viskosität der Schmelze, desto schneller gelangen die Elektrodenprodukte zu einer Wiedervereinigung, beim Siedepunkt des Bleichlorids ist diese Vereinigungsgeschwindigkeit so hoch, daß die Elektrodenprodukte sich quantitativ wieder zu Bleichlorid vereinigen, die Stromausbeute beträgt Null. Einhüllen der Elektroden, Tiefhalten der Temperatur, wie auch Vergrößerung des Elektrodenabstandes erschwert dagegen die Wiedervereinigung, ebenso wie eine rasche Ausführung der Elektrolyse, also Anwendung einer hohen Stromdichte, die der Wiedervereinigung keine Zeit läßt; besonders wirksam zeigt sich ferner der Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden, die, wie im Falle des KCl-Zusatzes aus der Tabelle 5 ersichtlich, die Auflösung von Blei in der Schmelze zu verhindern vermögen.[1])

Tabelle 5.

Löslichkeit von Blei in $PbCl_2$—KCl-Gemischen.

Zusammensetzung der Schmelze Mol. PbCl	Mol. KCl	Löslichkeit $L \cdot 10{,}000$	
10	0	3,74%	
9	1	2,27	
8	2	1,51	$T = 610^0$
7	3	0,64	
6	4	0,06	

Die Löslichkeit des Bleis in der Schmelze hört bei einer Zusammensetzung auf, die 2 Mol. Bleichlorid auf 1 Mol. Kaliumchlorid entspricht. An derselben Stelle wurde auf thermisch-analytischem Wege eine Verbindung zwischen diesen zwei Salzen von der Zusammensetzung $2\,PbCl_2 \cdot KCl$ ermittelt.[2]) Es ist bekannt, daß die Moleküle solcher Doppelsalze durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden, und da es sich sichtlich um die Konkurrenz von Pb und von KCl, um die Nebenvalenzen der $PbCl_2$-Moleküle handelt, liegt es nahe, die Auflösung von Blei im Chlorblei als eine Anlagerung zu betrachten, ganz analog der Anlagerung von Quecksilber an das Merkurisalz, das zur Entstehung von Merkurosalz führt. In Gegenwart von Pyridin, Phenol, Anilin usw. läßt sich das Merkurisalz nicht in Merkurosalz überführen bzw. es zerfällt das Merkurosalz in Merkuriverbindung und Quecksilber, denn die koordinative Anlagerungstendenz dieser organischen Moleküle an das $HgCl_2$ überwiegt völlig die des Hg, ähnlich ist das Verhältnis zwischen den Molekülen der Alkali- oder Erdalkalihalogenide und den Bleiatomen. Die Anlagerungsverbindungen von Blei und Chlorblei, die „Plumbo"-Salze[3]) sind auch in reinem Chlorblei nur in ganz geringer Konzentration beständig, ähnlich wie wir das bei der Besprechung der Theorie des Silbercoulometers bei den durch Anlagerung des Silbers an das Silbernitrat entstandenen $Ag_2^{\cdot}$-Ionen gesehen haben. Wir sahen auch dort und in noch höherem Maße bei den Kuproionen, daß sie leicht, etwa in Zonen niedriger Temperatur gelangend, in $Cu^{\cdot\cdot}$ und in fein verteiltes Kupferpulver bzw. in $Ag^{\cdot}$ und Silberpulver zerfallen, ferner gelingt es, Pb, Cd, Tl und Bi durch Behandlung dieser Metalle mit ihren Metallsalzlösungen, welche dauernd zwischen erhitzten und abgekühlten Stellen über das Metall hin zirkulieren, bei hinreichend langer Versuchsdauer aus ihren Salzlösungen ähnlich umzukristallisieren[4]), wie es für Kupfer, Gold und Silber wohl bekannt ist. Dieselbe Erscheinung zeigen die metallnebelhaltigen Schmelzen: Kühlt man eine optisch völlig homogene Pb-$PbCl_2$-Schmelze ab, so entsteht durch Zerfall der Anlagerungsverbindung fein verteiltes Blei, das eine Zeitlang, dispers verteilt, in der Schmelze schwebt, die sog.

[1]) R. LORENZ, G. v. HEVESY und E. WOLFF, Ztschr. f. phys. Chem. **76**. 737. 1911.
[2]) R. LORENZ und RUCKSTUHL, Ztschr. f. anorg. Chem. **51**. 75. 1906 und **52**. 46. 1907.
[3]) H. G. DENHAM, Journ. Chem. Soc. **113**. 249. 1918.
[4]) H. G. DENHAM und A. S. ALLMAND, Journ. Chem. Soc. **93**. 424 und 833. 1906.

Pyrosole[1]) bildet und dann teilweise in Form größerer, mit freiem Auge sichtbarer Tröpfchen, teilweise in einer nur viel feiner zerteilten Form in die erstarrte Schmelze übergeht. Die erstarrte Schmelze zeigt unter dem Ultramikroskop ähnlich wie die Rubingläser zahllose, glänzende Lichtpünktchen auf tiefschwarzem Grunde, die auf die Anwesenheit einer feinverteilten Materie in den Kristallen schließen lassen.

Neben seiner die Nebenvalenzen absättigenden Wirkung wirkt der Salzzusatz auch günstig auf den Schmelzpunkt[2]), auf das spezifische Gewicht[3]) der Schmelze und die Oberflächenspannung[4]) $Pb/PbCl_2$ ein, während die zwei ersteren erniedrigt werden, wird die letzterwähnte Größe erhöht.

Eine erheblich größere Löslichkeit als das Pb in geschmolzenem $PbCl_2$ zeigt das Cd in $CdCl_2$[5]), das Na in NaOH[6]) und das Bi in $BiCl_3$.[7]) Im erstgenannten Falle sind Schmelzen bis zu 16,2 Molprozent „Cd"-Gehalt beobachtet worden. das Na löst sich in geschmolzenem NaOH bis zu 25% auf, das $BiCl_3$ nimmt bis zu 48,3 Molprozent Bi auf und auch das geschmolzene Bi kann $BiCl_3$ aufnehmen. Bei den zwei zuletzt genannten Systemen nimmt die Löslichkeit des Metalles mit zunehmender Temperatur ab. Während die kadmiumhaltige Chlorkadmiumschmelze sich wie die übrigen Schmelzen optisch völlig klar zeigte, ein Tyndallkegel etwa nicht beobachtet werden konnte, zeigt die erstarrte Schmelze reichlich metallische Einschlüsse, es folgt daraus, daß der Zerfall der Anlagerungsverbindung etwa von der Zusammensetzung Cd_2Cl_2 erst dicht am Erstarrungspunkte erfolgt.[8])

Eine besondere Aufmerksamkeit wurde dem gegenseitigen Verhalten von Metall und Schmelze im Falle der Alkali- und Erdalkalimetalle entgegengebracht. Es findet sich in der Natur blaugefärbtes Kochsalz[9]), dasselbe läßt sich durch Erhitzen mit Natriumdampf herstellen[10]), auch ionisierende Strahlen wirken färbend auf Kochsalz[11]) und andere Salze. Daß das Metall als solches die Färbung bedingt, dafür sprechen: Die lichtelektrische Empfindlichkeit[12]) der gefärbten Salze, welche ähnlich derjenigen fester Metallösungen[13]) ist; die Übereinstimmung der Farbenerscheinungen mit der an Metallhäutchen beobachteten, halbmetallischen Absorption; analoges ultramikroskopisches Verhalten mit demjenigen kolloidaler Metallösungen. Andererseits ist es, wenn auch nicht im Falle des Kochsalzes, das nur 3,5% Na in geschmolzenem Zustande aufnimmt[14]), doch in dem aller Kalziumhalogenide, bis auf das Bromid, gelungen, das reine kristallisierte Subsalz herzustellen[15]), so daß es durchaus wahrscheinlich erscheint, daß in den geschmolzenen Alkalisalzen das aufgenommene Alkalimetall gleichfalls als „Subsalz" vorliegt und daß dieses, wie wir

---

[1]) R. Lorenz, Van Bemmelen-Festschrift 1910, Kolloid-Ztschr. **18.** 177. 1916; R. Lorenz und W. Eitel, Ztschr. f. anorg. Chem. **91.** 46, 57 und 61. 1915.

[2]) R. Lorenz und Ruckstuhl, Ztschr. f. anorg. Chem. **51.** 75. 1906.

[3]) R. Lorenz, Frei und Jabs, Ztschr. f. phys. Chem. **61.** 468. 1908.

[4]) R. Lorenz und A. Liebmann, Ztschr. f. phys. Chem. **83.** 459. 1913.

[5]) A. H. W. Aten, Ztschr. f. phys. Chem. **73.** 593. 1910.

[6]) G. v. Hevesy, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 529. 1909.

[7]) W. Eggink, Ztschr. f. phys. Chem. **64.** 449. 1908.

[8]) Vgl. auch L. Wöhler und Kasarnowski, Ztschr. f. anorg. Chem. **47.** 353. 1905.

[9]) C. Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze, Halle 1877; F. Cornu, N. Jahrb. f. Mineral. **1.** 1908; C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden 1910.

[10]) W. Rose, Pogg. Ann. **120.** 1. 1863; F. Kreutz, Krak. Anz. **147.** 1891; **118.** 1895; **122.** 1896; F. Giesel, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **30.** 156. 1897.

[11]) E. Becquerel, C. R. **101.** 209. 1885; Wiedemann und Schmidt, Wied. Ann. **64.** 78. 1898; E. Goldstein, Phys. Ztschr. **3.** 149. 1902.

[12]) H. Siedentopf, Phys. Ztschr. **6.** 855. 1905; Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 635. 1906; F. Haber, Drud. Ann. **26.** 938. 1908.

[13]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1905, Bd. II, S. 56.

[14]) L. Stockem, Diss. Aachen 1903, S. 6.

[15]) L. Wöhler und G. Rodewald, Ztschr. f. anorg. Chem. **61.** 54. 1909.

es bei den Schwermetallsubsalzen gesehen heben, erst beim Erstarren der Schmelze in Metall und Salz zerfällt. Je nach der Erstarrungsgeschwindigkeit wird das Metall in verschiedener Teilchengröße vorliegen und entsprechend der Schmelze eine andere Färbung verleihen; so ist das natriumhaltige feste NaOH, das in geschmolzenem Zustande dunkelgrün und optisch homogen ist, je nach der Abschreckungsgeschwindigkeit rot, gelb, blau oder grau gefärbt[1]), und auch das Kochsalz läßt sich blau, violett gelb, braun und rosa färben. Das in reinem Zustande isolierte Ca_2Cl_2 ist rotviolett, das Ca_2J_2 rotbraun, das Ca_2F_2 ist gelb.

In einigen Fällen, namentlich wenn die Färbung bei tiefen Temperaturen erfolgt, dürfte das färbende Metall unmittelbar in Dampfform in das Spaltgefüge des Kristalls gelangt sein. Bei den durch ionisierende Strahlen gefärbten Substanzen wird durch die Aufnahme von negativen Elektronen die positive Ladung des Metallions kompensiert, so entstehen im Kristall Metallatome an der Stelle von Metallionen. Die Abgabe dieser aufgenommenen Elektronen, welche beim Erhitzen des Salzes oder bei Bestrahlung erfolgt, konnte nachgewiesen werden[2]), wie auch der völlige Parallelismus zwischen der Elektronenabgabe und der Entfärbung des Salzes.

Während bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen nur eben die wenigen stark elektropositiven Zersetzungsprodukte, wie z. B. die Alkalimetalle, im Elektrolyten sekundär und dann auch unter Zersetzung einer äquivalenten Wassermenge gelöst werden, tritt mit seinem geschmolzenen Salze jedes Metall mehr oder minder in sekundäre Wechselwirkung. Dieses Verhalten der reinen Salzschmelzen ist durch deren hohen Dissoziationsgrad bzw. durch die kräftige Anlagerungstendenz dieser Ionen bedingt; die Nebenvalenzen trachten, abgesättigt zu werden oder, physikalisch betrachtet, sucht die freie Ladung des Ions durch Elektrostriktion ein von der Ladungsgröße abhängiges Volumen heranzuziehen; während die Ionen in wässerigen oder ähnlichen Lösungen, wo ein sehr großer Überschuß von Lösungsmittelmolekülen vorliegt, reichlich Gelegenheit dazu haben, ihre Anlagerungstendenz zu betätigen, reichen dazu die verhältnismäßig wenigen undissoziierten Salzmoleküle, die im geschmolzenen Elektrolyten vorliegen, nicht aus; die Kationen der Schmelze suchen darum, ihnen zugängliche Atome des kathodisch abgeschiedenen Metalls anzulagern. Wird dagegen den Ionen der Schmelze Gelegenheit geboten, andere Moleküle, etwa die der zugesetzten Salze, anzulagern, so hört das die Ausbeute ungünstig beeinflussende Heranziehen des kathodisch abgeschiedenen Metalls seitens der Ionen der Schmelze auf.

Maßgebend für die Stromausbeute ist nicht so sehr die Größe der Löslichkeit der abgeschiedenen Metalle in der Schmelze, wie dessen Wiedervereinigungsgeschwindigkeit mit den anodisch entwickelten Produkten, oder deren Oxydation durch den Luftsauerstoff, da die letztere um so leichter erfolgt, je elektropositiver das betreffende Metall ist; darum läßt sich im allgemeinen ein Metall durch Schmelzflußelektrolyse mit um so besserer Stromausbeute darstellen, je elektronegativer (edler) es ist.

Um die Stromausbeute zu verbessern, bedient man sich vielfach Diaphragmen der verschiedensten Konstruktion[3]), welche die Berührung zwischen dem ausgeschiedenen Metall und der Schmelze auf eine möglichst kleine Fläche beschränken. Mit Hilfe von geeigneten Diaphragmen gelingt auch die Darstellung der elektropositivsten Metalle, wie die des K, Rb, Cs, und auch des Sr und Ba. Stromausbeuten, wie sie bei erfolgreichen Schmelzflußelektrolysen erhalten werden, sind in der Tab. 6 zusammengestellt.

---

[1]) Nach nicht veröffentlichten Versuchen des Verfassers.

[2]) St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig 1916, S. 195.

[3]) Näheres darüber enthalten die Ausführungen auf S. 627 und die des Abschnittes über technische Elektrolyse im Bd. V dieses Handbuches.

Tabelle 6.

Stromausbeuten bei schmelzflüssigen Elektrolysen.

Abgeschiedenes Metall	Elektrolyt	Ausbeute
Li	$LiCl + KCl$	70%[1])
Li	$LiCl + LiBr$	80%[2])
Na	$NaOH$	40%[3])
Na-Pb-Legierung	$NaCl$	nahe 100%[4])
K	KOH	50%[5])
Rb	$RbOH$	10% ?[6])
Mg	$MgCl_2 + KCl$	90%[7])
Ca	$CaCl_2 + CaF_2$	80%[8])
Sr	$SrCl_2 + SrFl_2$	5%[9])
Ba	$BaCl_2 + BaFl_2$	10%[9])
Al	Kryolith + Tonerde + AlF_3	60%[10])
Ce	$CeCl_3$	59%[11])
Ag	$AgCl$	100%[12])
Zn	$ZnCl_2$	96%[13])
Cd	$CdCl_2 + KCl_2$	72%[14])
Sn	$SnCl_2$	98,6%[15])
Pb	$PbCl_2$	99,98%[16])

Daran anschließend sind auch Stromausbeuten zusammengestellt, wie sie von Faraday festgestellt worden sind.

Tabelle 7.

Die von Faraday erhaltenen Stromausbeuten.

Zinnchlorür mit Platinkathode	97,8%
Zinnchlorür mit Zinnkathode	99,1
Bleichlorid mit Platinkathode	97,4
Bleichlorid mit Bleikathode	98,1
Bleijodid mit Platinkathode	100
Bleijodid mit Bleikathode	100
Bleioxyd	90
Bleiborat	97,9

Der Vergleich der Silberabscheidung aus einer wässerigen Silbernitratlösung einerseits, aus einer $AgNO_3$-Schmelze andererseits ergab ein auf 0,005%- übereinstimmendes Resultat.[16])

[1]) Guntz, Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 158; Borchers, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 39. 1896.

[2]) Ruff und Johansen, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 185. 1906.

[3]) F. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie, S. 356.

[4]) Unter Anwendung von Bleikathoden, Acker, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 542. 1895; **2.** 431. 1896; **4.** 393. 1898; F. Haber, a. a. O.

[5]) R. Lorenz und W. Clarke, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 269. 1903.

[6]) G. v. Hevesy, Ztschr. f. anorg. Chem. **67.** **242.** 1910.

[7]) Oettel, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 384. 1896; Bunsen, Ann. d. Chem. **82.** 137. 1852; Borchers, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 361, 420. 1894; Hohler, Dissert., Zürich 1905.

[8]) L. Wöhler, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 612. 1905; Goodwin, Ann. Chem. Soc. **27.** 1403. 1905.

[9]) Borchers und Stockem, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 144. 1908. In seltenen Fällen bis zu 80%, R. L. Glascok, C. R. **149.** 983. 1910; M. Trautz und Schrader, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 130. 1915; B. Neumann und Bergve, ebenda **20.** 187. 1914.

[10]) Haber und Geipert, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 1, 26, 607. 1902; Muthmann, Hofer und Weiss, Ann. d. Chem. **320.** 231. 1902.

[11]) Muthmann und Weiss, Ann. d. Chem. **331.** 27. 1904; Bunsen, Hillebrand und Norton, Pogg. Ann. **155.** 633. 1875.

[12]) Weber, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 311. 1899.

[13]) Schultze, Ztschr. f. anorg. Chem. **20.** 323. 1899; Grünauer, Ztschr. f. anorg. Chem. **39.** 389. 1904.

[14]) R. Lorenz und Weber, Ztschr. f. anorg. Chem. **21.** 305. 1899.

[15]) R. Lorenz, Elektrochemisches Praktikum 1901, S. 86.

[16]) Richards und Stull, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 621. 1903.

Die theoretische Stromausbeute wurde auch bei der Elektrolyse des in Antimonchlorür gelösten KCl gefunden.[1]

Bei der Elektrolyse von Glas[2] zwischen einer Anode aus Natriumamalgam und einer Kathode aus Quecksilber, bei der von Quarz[3] zwischen einer Anode aus Lithiumamalgam und einer Quecksilberkathode, wie auch bei der von Porzellan[4], sowie des Bariumchlorids[5], wurde gleichfalls die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes nachgewiesen; es wanderte im ersten Falle Natrium, im zweiten Lithium durch den festen Elektrolyten und schied sich mit der theoretisch erforderten Ausbeute an der Kathode ab.

Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse fester Silberhalogenide wurde mit einer Genauigkeit von $^1/_3$% nachgewiesen.[6]

II. Die Lehre der Polarisation.

α) Die Konzentrationspolarisation und verwandte Erscheinungen.

6. Der Grundbegriff der Polarisation.

An der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten findet je nach deren Natur eine Anhäufung von positiver oder negativer Elektrizität statt, welche sich im Auftreten einer Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten äußert. Die einfachste Vorstellung, die man sich über die Ausbildung dieser Potentialdifferenz bildet, ist die, daß unedle Metalle, wie das Zink, positive Ionen in die umgebende Zinksalzlösung senden, wobei sie sich negativ aufladen, edle Metallflächen, wie die des Kupfers, dagegen positive Ionen aus der Kupfersalzlösung aufnehmen und so positiv geladen werden, die korrespondierende negative Ladung im Elektrolyten hinterlassend. Eine Kupferfläche von 1 qcm Ausdehnung, die in eine 1-n. Kupfersulfatlösung taucht, trägt rund $1{,}3 \times 10^5$ elektrostatische Ladungseinheiten, d. h. es sind ihr etwa $2{,}5 \times 10^{14}$ negative Elektronen entzogen, während eine in 1-n. Zinksulfatlösung tauchende gleich große Zinkfläche mit etwa $2{,}25 \times 10^{14}$ negativen Elektronen beladen ist und die entgegengesetzte korrespondierende Ladung des so entstehenden Doppelschichtkondensators rund 10^{-7} cm von dieser entfernt in der elektrolytischen Phase zu suchen ist.[7]

Wir wollen durch ein aus zwei Kupferelektroden von je 1 qcm Oberfläche und einer 1-n. Kupfersulfatlösung bestehendes System einen elektrischen Strom hindurchsenden, es wird sich dann folgendes ereignen: Die in der kathodischen Kupferplatte in der Richtung des Elektrolyten strömenden negativen Elektronen werden sich mit den, wie wir sahen, bereits im stromlosen Zustand an der Grenzfläche Kupfer–Kupfersulfatlösung vorhandenen positiven Kupferionen vereinigen und dadurch, da nunmehr das elektrische Gleichgewicht an der Grenzfläche gestört ist, das sofortige wiederholte Heranziehen von Kupferionen an die Kupferoberfläche verursachen; diese werden wieder durch die aus der metallischen Leitung herausströmenden Elektronen neutralisiert und so zu nunmehr kathodisch niedergeschlagenem Kupfer umgewandelt.

Wenn nur durch Diffusion oder Konvektion stets genügend Kupferionen aus dem Inneren des Elektrolyten an die Grenzfläche Kathode—Elektrolyt heran-

[1] Frycz und Tolloczko, Festschr. zur 250jähr. Feier der Univ. Lemberg. **1.** 1. 1912.
[2] E. Warburg und F. Tegetmeier, Wied. Ann. **32.** 447. 1887.
[3] F. Tegetmeier, Wied. Ann. **41.** 18. 1890.
[4] F. Haber, Rieff und Vogt, Ztschr. f. anorg. Chem. **57.** 154. 1908; Ann. d. Phys. **26.** 946. 1908.
[5] F. Haber und Tolloczko, Ztschr. f. anorg. Chem. **41.** 407. 1904.
[6] C. Tubandt und E. Lorenz, Ztschr. f. phys. Chem. **87.** 534. 1914; G. Bruni und G. Scarpa, Rend. della R. Acad. dei Lincei **22.** 438. 1913. Über den Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei der elektrolytischen Abscheidung aus Flammen, siehe B. Thieme, Ztschr. f. phys. Chem. **89.** 725. 1915.
[7] Vgl. dazu Bd. I, S. 428.



geführt werden, also die Stromdichte keine allzu große und die Rührung eine entsprechend kräftige ist, wird die Verteilung der elektrischen Ladungen an der Grenzfläche Metall–Elektrolyt oder, wie wir es kurz bezeichnen wollen, der elektrische Zustand der Elektrode oder das Elektrodenpotential durch den Stromdurchgang nicht beeinflußt, die Kupferelektrode durch den Stromdurchgang nicht polarisiert; die Kupferfläche von 1 qcm wird während oder nach dem Stromdurchgang ebenso mit $2{,}5 \times 10^{14}$ positiven Ladungseinheiten beladen sein wie vor dem Stromdurchgange.

Wir wollen jetzt den Fall betrachten, in welchem durch unser System ein kräftiger Strom fließt und von einer Rührung Abstand genommen wird: Dann wird der Elektrolyt in der Nähe der Kathode an Kupfersulfat verarmen und diese Elektrode statt in eine 1-n. Kupfersulfatlösung nunmehr in eine an Kupferionen z. B. 1000mal ärmere tauchen. Die Verteilung der elektrischen Ladungen zwischen einer Kupferfläche und einer $^1/_{1000}$-n. Kupfersulfatlösung, das Elektrodenpotential $Cu/0 \cdot 001$-n.$CuSO_4$ ist jedoch verschieden von der bzw. dem des Systems $Cu/1$ n.$CuSO_4$, der Unterschied beträgt -87 Millivolt[1]) oder in Ladungseinheiten umgerechnet $3{,}7 \times 10^{13}$. Hier wurde demnach der elektrische Zustand der Kathode bzw. das Kathodenpotential durch den Stromdurchgang geändert, die Kathode polarisiert. Unterbrechen wir den Strom, so verschwindet allmählich der Konzentrationsunterschied zwischen der Umgebung der Elektrode und den übrigen Teilen der Lösung und so auch die Änderung, die das Kathodenpotential infolge des Stromdurchganges erlitt. Es liegt hier der einfachste Fall der Polarisation, nämlich eine Konzentrationspolarisation vor, verursacht durch Konzentrationsänderungen im Elektrolyten infolge des Stromdurchganges.

Dieselben Überlegungen, die wir im Falle der Kathode angestellt haben, gelten auch für die Anode, nur tritt hier in der nächsten Umgebung der Elektrode keine Verarmung, sondern eine entsprechend große Anreicherung an Kupferionen ein. die Anode sendet nämlich Kupferionen in Lösung, die sich entweder, falls die Stromstärke gering und die Rührung kräftig ist, momentan gleichmäßig im ganzen Elektrolyten verteilen; oder aber, wenn dies nicht der Fall ist, in der nächsten Umgebung der Anode anreichern. Beträgt die Änderung der Ionenkonzentration infolge des Stromdurchganges wieder 1000 : 1, so hat das eine Vergrößerung der positiven Aufladung der Elektrode von den ursprünglich vorhandenen $2{,}5 \times 10^{14}$ auf $2{,}87 \times 10^{14}$ Ladungseinheiten bzw. eine Änderung des Elektrodenpotentials um $+87$ Millivolt zur Folge.

Die Konzentrationspolarisation, welche starke Ströme im ungerührten System $Cu/Cu\,SO_4/Cu$ hervorrufen, muß sich auch darin äußern, daß dieses System nach erfolgter Polarisation, wenigstens kurze Zeit hindurch, eine von Null verschiedene elektromotorische Kraft aufweist und so das Verhalten eines galvanischen Elementes, eines sogenannten Konzentrationselementes[2]), zeigt, dessen E.K. im obigen Falle $87-(-87) = 174$ Millivolt beträgt.

Die experimentelle Feststellung der erfolgten Polarisation geschieht am einfachsten durch Unterbrechung des durch das System hindurchschreitenden polarisierenden Stromes und durch sofortige Messung des Spannungsunterschieds zwischen den zwei Kupferpolen.

Solange in unserem System keine Konzentrationspolarisation auftritt, kann man durch das Anlegen einer beliebig geringen elektromotorischen Kraft den Durchgang eines Stromes durch das System erzwingen. Die Stärke dieses Stromes wird, dem Ohmschen Gesetz $i = \frac{E}{W}$ entsprechend, nur von der Größe der angelegten elektromotorischen Kraft (E) und vom Widerstande des Systems (W) abhängen;

[1]) Der in Ionen gespaltene Anteil des $CuSO_4$ ist im Falle einer 1-n. Lösung geringer als in dem einer $^1/_{1000}$-n. und so müßten wir streng genommen eine verdünntere als $^1/_{1000}$-n. Lösung betrachten, um eine 1000mal geringere Cu-Konzentration zu erhalten.

[2]) Vgl. Bd. I dieses Handbuches S. 555.



eine Potentialdifferenz von 100 Millivolt z. B. wird, wenn der Widerstand 10 Ohm beträgt, das Hindurchfließen von 10 Milliampere verursachen. Anders im Falle einer Konzentrationspolarisation, hier wird die durch diese hervorgerufene Potentialdifferenz gegen die angelegte elektromotorische Kraft wirken und die einfache Formel des OHMschen Gesetzes muß durch die folgende ersetzt werden:

$$i = \frac{E - E'}{W} ,$$

wo E' die Potentialdifferenz bedeutet, die wir bei Unterbrechung des Stromes zwischen den Polen sofort messen würden, die sogenannte elektromotorische Gegenkraft der Polarisation. Die Ungültigkeit der einfachen OHMschen Formel im Falle, daß die Elektroden durch den Stromdurchgang polarisiert werden, hat für den elektrolytischen Vorgang die allergrößte Bedeutung. In allen Fällen, wo der Stromdurchgang auf die Elektroden polarisierend wirkt, also in den allermeisten Fällen, kann nicht mehr durch Anlegen einer beliebig kleinen elektromotorischen Kraft das Hindurchgehen eines Stromes bewirkt werden, vielmehr ist dann dazu eine bestimmte minimale Potentialdifferenz erforderlich, die von der Stärke der Polarisation abhängt.

Die bei der Elektrolyse auftretende elektromotorische Gegenkraft, die Polarisationsspannung oder, wie sie auch bezeichnet wird, die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes muß der von außen angelegten elektromotorischen Kraft stets entgegengesetzt sein, sonst würde ja der Polarisationsstrom, statt die infolge der Elektrolyse hervorgerufenen Änderungen, also im obigen Falle die Verarmung der Kathodenumgebung und Anreicherung der Anodenumgebung an Kupfersulfat, rückgängig zu machen, diese noch weiter und unbegrenzt erhöhen. Es folgt das auch aus thermodynamischen Erwägungen, die in ihrer einfachsten Form im Prinzip von LE CHATELIER-BRAUN zum Ausdruck kommen, wonach jede äußere Einwirkung in einem Körper oder einem System eine Änderung in solcher Richtung hervorruft, daß infolge dieser Änderung der Widerstand des Körpers oder des Systems gegen die äußere Einwirkung vergrößert wird.

Zwischen der Stromstärke (J), dem Widerstand des Elektrolyten (W), der Polarisationsspannung (E') und der zwischen den Polen gemessenen sogenannten Badspannung (Bd) besteht die Beziehung:

$$Bd = E' + J\,W \quad .$$

Bei Verwendung von Wechselstrom bleibt eine merkliche Polarisation der Elektroden aus. Mit sehr empfindlichen Mitteln läßt sich allerdings sogar noch bei einer Wechselzahl von 30000 in der Minute bei vielen Zellen eine geringe Polarisation nachweisen.[1])

7. Der Grundbegriff der Zersetzungsspannung.

Betrachten wir das aus zwei Platinelektroden und Salzsäurelösung bestehende System. Die Salzsäure befindet sich bereits vor der Elektrolyse, wenn auch nur in äußerst geringem Maße, in ihre gasförmigen Bestandteile H und Cl gespalten und die Platinelektroden werden diese Gase, wenn auch nur in minimalen Mengen, aufnehmen. Das Platin hat namentlich für Wasserstoff eine sehr große Aufnahmsfähigkeit und es ist eine Eigenart dieser und ähnlicher sogenannter unangreifbaren Elektroden, daß für die Ausbildung der Doppelschicht an der Grenzfläche Platin–Säure nicht etwa wie im Falle des Systems $Cu/CuSO_4$ die Anhäufung oder Verarmung von Metallionen maßgebend ist, sondern die von Wasserstoffionen. Die Platinkathode ist eine Lösung von atomarem Wasserstoff in Platin, wobei letzterem die Rolle eines indifferenten Lösungsmittels zukommt und die

[1]) J. C. GOSH, Journ. Amer. Chem. Soc. **36.** 2333; **37.** 733. 1915.

Größe der Doppelschichtladung bzw. der Potentialsprung Pt–Säure wird nebst der Konzentration der H-Ionen der Lösung von der Konzentration der H-Atome im Platin abhängen.

Wir senden einen beliebigen geringen Strom durch unser System, es scheidet sich dann Wasserstoff an der Kathode aus und wird von der Platinoberfläche aufgenommen, somit wird die Konzentration der Wasserstofflösung im Platin größer, was auch eine Beeinflussung des Potentialsprungs Platin–Elektrolyt zur Folge hat, so daß eine elektromotorische Gegenkraft des Systems entsteht, welche genügt, die von außen angelegte geringe Spannung momentan zu kompensieren und einen weiteren Stromdurchgang zu verhindern. Wenn wir jedoch eine immer steigende elektromotorische Kraft anlegen, wird bald der Zustand eintreten, daß die durch den ersten Stromstoß freigewordene Wasserstoffmenge nicht mehr von der Kathode aufgenommen wird, da die Platinfläche nunmehr mit Wasserstoff gesättigt ist, sondern in Form von gasförmigem molekularen Wasserstoff entweicht. Die Wasserstoffkonzentration der Platinfläche, somit auch die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht an der Grenze hat jetzt einen konstanten Wert erreicht, der nicht mehr erhöht werden kann. Dasselbe gilt auch von der Polarisationsspannung, die nunmehr nicht mehr in der Lage sein wird, die noch beliebig steigerbare, von außen angelegte Potentialdifferenz zu kompensieren und somit wird von diesem Punkte an ein ständiger Stromdurchgang durch den Elektrolyten ermöglicht.

Ein ähnlicher Vorgang findet an der Anode statt. Auch hier wird, wenn die von außen angelegte Spannung einen gewissen Wert erreicht hat, da nunmehr die Anodenoberfläche mit Chlor gesättigt ist, Chlorgas frei entweichen können und der von der Anode bestimmte Anteil der Polarisationsspannung einen nicht mehr steigerbaren Wert erreicht haben. Die geringste Spannung, die genügt, um durch eine Lösung einen dauernden Strom zu senden und die Bestandteile eines Elektrolyten an den Polen zur Ausscheidung zu bringen, nennt man die Zersetzungsspannung des betreffenden Elektrolyten. Sie stellt sich additiv aus den Zersetzungswerten des Kations und Anions zusammen. Häufig wird auch der Ausdruck Haftintensität gebraucht; dieser drückt das Bestreben der Ionen aus, die elektrische Ladung zu behalten.

Die Zersetzungsspannung des Wasserstoffions wird bei der Zerlegung einer 1-n. Säurelösung dann erreicht, wenn die Kathodenfläche mit Wasserstoff gesättigt ist und Wasserstoffgas nunmehr kontinuierlich entweichen kann, also wenn die Doppelschicht an der Grenzfläche Kathode–Elektrolyt einen Zustand erreicht hat, den wir auch dadurch erzeugen können, daß wir ein Platinblech in 1-n. Säurelösung tauchen und mit Wasserstoff umspülen, also durch die Zusammenstellung einer Wasserstoffnormalelektrode (vgl. Bd. I, S. 620). Dasselbe gilt von der Zersetzungsspannung der übrigen Ionen.

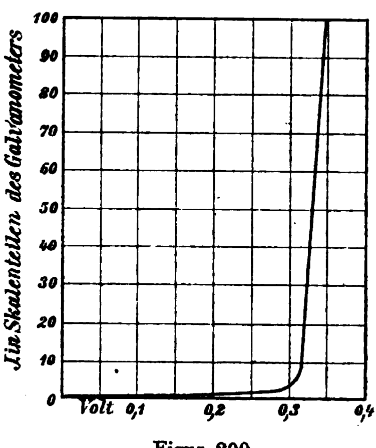
Wir zerlegen z. B. eine 1-n. Silbernitratlösung; auch hier werden sich schon bei den geringsten angelegten Spannungen Spuren von Silber abscheiden, die aber der Platinfläche eine derartige elektromotorische Gegenkraftkomponente (die andere Komponente liefert die Anode) verleihen werden, daß die angelegte Spannung sofort kompensiert und der Strom unterbrochen wird. Erst wenn die Platinfläche sich völlig mit Silber bedeckt hat, also sich nicht mehr wie ein Gemisch von Platin und Silber, sondern wie reines Silber verhält, hat die Doppelschicht Kathode–Silbernitrat eine Anordnung erreicht, die durch Erhöhung der angelegten Spannung (Ausschluß der Verarmung an Silberionen an der Kathode vorausgesetzt) nicht mehr geändert werden kann, erst dann wird ein ungehinderter Stromdurchgang ermöglicht, wie es aus der Fig. 290[1]) hervorgeht, welche die Abhängigkeit der Stärke des durch das System Pt/1-n.$AgNO_3$/Pt fließenden Stromes von der angelegten Potentialdifferenz darstellt.

---

[1]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 235.



Eine solche Kathode wird sich in elektrochemischer Hinsicht von einer stromlosen in eine 1-n. Silbernitrat tauchenden Silberfläche gar nicht unterscheiden. Es muß demnach das Potential, welches zur Abscheidung vieler Stoffe, z. B. von manchen Metallen, aus einer gegebenen Lösung mindestens erforderlich ist, den gleichen Betrag haben, wie das Potential, welches dieses Metall der betreffenden Lösung gegenüber von selbst annimmt und in vielen Fällen möglich sein, aus den bekannten Elektrodenpotentialen die Zersetzungsspannung der Elektrolyte vorauszuberechnen und umgekehrt.



Figur 290.

Die Elektrodenvorgänge finden in einer oberflächlichen Schicht der Elektrode statt, aus dieser diffundieren die abgeschiedenen Produkte ins Elektrodeninnere, gasförmige Produkte, welche bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen eine besondere Rolle spielen, entweichen. Es ist hier die Möglichkeit zahlreicher Verzögerungserscheinungen, chemischer Wechselwirkungen u. dgl. gegeben, welche eine außerordentliche Mannigfaltigkeit der Polarisationsvorgänge ergeben. Diese und ähnliche Ursachen bewirken, daß der Zersetzungspunkt häufig nicht ganz scharf und manchmal überhaupt nicht scharf definiert ist. So fließt z. B. bei der Elektrolyse von Salzsäure schon unterhalb der Zersetzungsspannung des Wasserstoffes ein merklicher Strom, wenn wir dafür sorgen, daß die kathodisch gebildeten geringen Wasserstoffmengen sofort verzehrt werden, was z. B. durch Zusatz von Kaliumpermanganat oder eines anderen Oxydationsmittels zur Kathodenflüssigkeit erreicht werden kann. Solche oxydierende Zusätze zur Kathodenflüssigkeit, wie reduzierende Zusätze zur Anodenflüssigkeit bewirken das Aufheben der durch den Stromstoß bewirkten Polarisation, wirken also depolarisierend und ermöglichen den Durchgang weiterer Strommengen, so lange das Oxydations- bzw. Reduktionsmittel nicht aufgebraucht ist. Auch die Reaktion der abgeschiedenen Metalle mit dem Kathodenmaterial kann depolarisierend wirken, denn auch hier wird das abgeschiedene, polarisierend wirkende Kathodenprodukt entfernt[1]), so z. B. bei der Abscheidung von Metallen auf Quecksilberkathoden, hier übernimmt das Kathodenmaterial die Rolle des Depolarisators.

8. Meßmethoden der Polarisation.

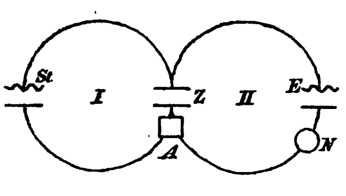
Die einfachste Methode zur Messung der Polarisationsspannung ist die, daß man an die Klemmen der Zelle ein empfindliches und sehr gut gedämpftes Voltmeter oder, falls es sich um die Polarisation eines Systems von sehr großem Widerstand, etwa von einem aus festen Elektrolyten aufgebauten[2]), handelt, ein Elektrometer anlegt und nach Stromunterbrechung die Spannung möglichst rasch abliest. Diese Methode eignet sich mehr zum qualitativen als zum quantitativen Nachweis der Polarisation, denn diese nimmt bereits in kurzer Zeit nach erfolgter Stromunterbrechung, besonders wenn die Kapazität der Elektroden keine sehr große war, sehr rasch ab; sie leistet z. B. bei der Untersuchung der Natur der Elektrizitätsleitung in festen Halbleitern gute Dienste, wo je nach dem Vorhandensein oder Ausbleiben einer Polarisation auf das Vorliegen einer elektrolytischen oder

[1]) Coehn und Dannenberg, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 609. 1901.
[2]) Vgl. z. B. F. Haber und J. Zawadzki, Ztschr. f. phys. Chem. **78**. 228. 1911.



metallischen Leitfähigkeit geschlossen wird.[1]) Genauer und zuverlässiger ist es, wie Fig. 291[2]) zeigt, den elektrolysierenden Strom im Stromkreis I durch einen schnell schwingenden Stimmgabelunterbrecher *A* oft und jedesmal auf ganz kurze Zeit zu unterbrechen und letzteren so einzurichten, daß von ihm im Augenblick dieser Unterbrechung stets der zur Messung der Polarisationsspannung der Zelle *Z* dienende Stromkreis II geschlossen wird; in diesem sind *E* eine zur Kompensation gegengeschaltete, bekannte und zu verändernde E.K. und *N* ein als Nullinstrument dienendes Elektrometer.[3])

Es ist vielfach erforderlich, den zeitlichen Abfall der Polarisation, die sogenannte Polarisationsentladung, wie auch die zeitliche Zunahme der Polarisation, die erstere sofort nach Unterbrechung, die letztere sofort nach dem Anlegen der elektromotorischen Kraft, festzustellen. Man gebraucht zur Aufnahme von solchen Polarisationsentladungskurven ein sich aperiodisch, zugleich aber so rasch wie möglich einstellendes Galvanometer, dem man einen sehr großen Widerstand, etwa 10^6 Ohm, vorschaltet, um ein sehr langsames Entladen zu erreichen.[4]) Knickpunkte auf der Polarisationsentladungskurve entsprechen je einem an der Elektrode bei der Polarisation stattgefundenen und bei der Entladung nach rückwärts verlaufenden neuen chemischen Vorgang: So zeigt eine Bleianode bei ihrer Polarisationsentladung 14 Knickpunkte, welche dem Zerfall von PbO_2, $Pb_2O \cdot H_2O$, PbO bzw. dem Übergang von massivem Blei in Bleischwamm, von Bleischwamm in $PbSO_4$, und sieben weiteren noch nicht identifizierten Vorgängen entsprechen.[5]) Diese Methode wurde namentlich bei der Erforschung der Elektrodenvorgänge in geschmolzenen Salzen vielfach angewandt.[6])



Figur 291.

Bei der Untersuchung sehr rasch verlaufender Polarisationsladungen und Entladungen bedient man sich zweckmäßig des Oszillographen.[7]) Man kann diesen als ein Galvanometer bezeichnen, dessen Spule so empfindlich und zugleich von so geringer Trägheit ist, daß sie auch sehr schnellen Änderungen der Stromstärke, z. B. solchen, die sich in 0,0001 Sekunde vollziehen, mit ihrem Ausschlage zu folgen vermag; diese Spule wird von einer einzigen sehr leichten und beweglichen Stromschleife gebildet, die ein Spiegelchen trägt. Wird der Spiegel beleuchtet und läßt man den reflektierten Lichtstrahl auf ein rasch sich bewegendes photographisches Papier treffen, so werden sich auf diesem die Ausschläge der Spule und deren etwa eintretende zeitliche Änderungen als Lichtlinien aufzeichnen. Zur Messung von Polarisationsspannungen legt man die Meßschleife des Oszillographen ähnlich einem Spannungsmesser im Nebenschluß an die Klemmen der Zelle und betreibt diese zweckmäßig mit einem Strome, dessen Richtung in kurzen Zeitabschnitten wechselt, doch so, daß jedem Stromstoß eine gleich lange Strompause folgt, in welcher die Zelle durch die Meßschleife kurz geschlossen ist, und die eingetretene Polarisation der Elektroden einen Polarisationsstrom durch die Meßschleife senden kann. Auf dem photographischen Papier gibt sich dann das Vorhandensein einer, wenn auch nur sehr schwachen, Polarisationsspannung durch Aufzeichnen von Kurven zu

---

[1]) Vgl. z. B. W. Mönch, Jahrb. d. Min., Beibl. **20.** 365. 1905 und Bd. III dieses Handbuchs S. 667.

[2]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 232.

[3]) Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 292. 1891; A. Eucken, Ztschr. f. phys. Chem. **59.** 109. 1907; D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 384. 1913.

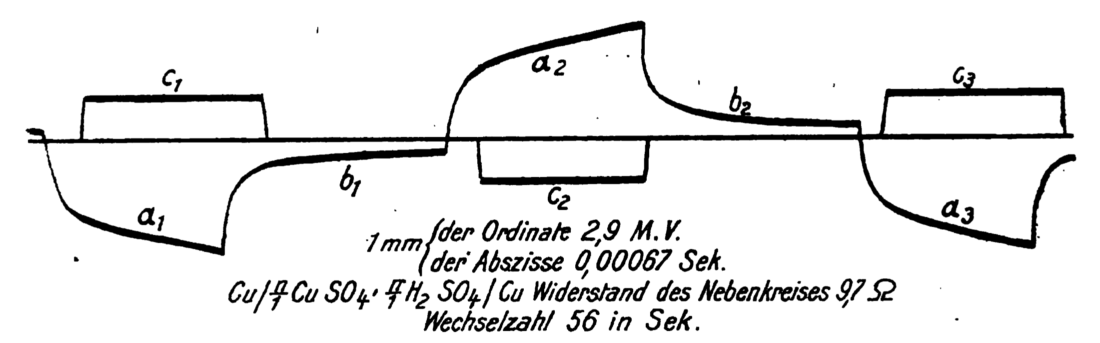
[4]) R. Lorenz, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 781. 1908.

[5]) R. Lorenz, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 157. 1909.

[6]) R. Lorenz, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 753. 1901.

[7]) M. le Blanc, Abh. d. Bunsen-Ges. **3.** 1910; siehe auch D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 734 und 918. 1909; **16.** 916. 1910; **15.** 85 und 699. 1911; **18.** 85. 1912; **19.** 384, 520 und 672. 1913.

erkennen, wie sie Fig. 292 zeigt. Die horizontale Mittellinie zeichnet sich auf, wenn die Zelle nicht eingeschaltet ist; bei Stromdurchgang in der einen oder anderen Richtung erhält man die Kurven a_1, a_2, a_3 usw., während nach Abstellung des elektrolysierenden Stromes der Polarisationsstrom die Kurven b_1, b_2, b_3 usw gibt. Durch Anlegung bekannter Spannungen an die Meßschleife und einen bekannten ihr vorgeschalteten Widerstand kann man die Apparatur eichen, um aus den Abständen von *a* oder *b* von der Mittellinie den Betrag der Spannungen zu ermitteln, denen sie entsprechen. Zur Auffindung der Polarisationsspannung *E* muß man *JW* kennen. Dazu ermittelt man den Widerstand (*W*) des Bades, bringt an dessen Stelle einen induktionsfreien gleich großen Drahtwiderstand und wiederholt die Bestimmung mit der vorher gebrauchten Stromstärke. Man erhält dann die Linien c_1, c_2, c_3 usw., deren Abstand von *a* den Betrag der gesuchten Polarisationsspannung ergibt, deren Maximalwert in dem von der Fig. 292 dargestellten Falle 26 Millivolt beträgt. Es ergibt die Geschwindigkeit des photographischen Papiers, welche Zeit



Figur 292.

1 mm der Mittellinie bedeutet, wie lange also eine gewisse Änderung im Verlaufe von *a* oder *b* gebraucht. Mit der Einführung des Oszillographen in die Elektrochemie ist ein sehr bemerkenswerter Fortschritt unserer Kenntnisse über die Elektrodenvorgänge eng verknüpft, der im § 14 ausführlich erörtert wird.

Metallische Leiter, die in einer vom Strome durchflossenen Flüssigkeit liegen, werden polarisiert. Wenn man eine Elektrolysenzelle durch eine dichtschließende metallische Zwischenwand in zwei Hälften teilt, so wirkt die der Anode zugekehrte Seite der Wand als Kathode, die andere, der Kathode der Elektrolysierzelle zugekehrte als Anode. Solche metallische Zwischenwände heißen bipolare oder doppelpolige Elektroden.[1])

9. Meßmethoden der Zersetzungsspannung und deren Ergebnisse.

Bei der Feststellung der Zersetzungsspannung einer Lösung sucht man diejenige Potentialdifferenz zu ermitteln, bei welcher trotz steigender Stromdichte die Polarisation sich nur relativ wenig ändert, also den Knickpunkt der Kurve, welche die Stromstärke als Funktion der elektromotorischen Kraft darstellt. Der Knickpunkt zeigt nur das Hervortreten eines neuen Elektrodenvorganges an; um

[1]) Ermann, Gilb. Ann. 1802; Nobili (Bibl. Univ. de Geneve **36.** 1 und **37.** 177) benutzte bei seinen Untersuchungen über Farbenringe bipolare Elektroden; Guebhard, Journ. de Phys. (2) **1.** 205 und 483; Kaufmann und Löb, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 185. 1897 (Das Verhalten eines Platinblechs zwischen den Elektroden eines Kupfercoulometers); J. Daniell, Wied. Ann. **49.** 281. 1893; Phil. Mag. **37.** 288. 1894; vgl. auch H. Luggin, Wied. Ann. **56.** 347. 1895; L. Arons, Wied. Ann. **57.** 201. 1896; A. Brochet und C. L. Barillet, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 251. 1903; H. Daneel, ebenda S. 256; A. Brochet, ebenda S. 439.

sich zu vergewissern, daß es sich um die gesuchte Zersetzungsspannung handelt, muß der an der Elektrode auftretende Stoff auch analytisch untersucht werden; handelt es sich um metallische Niederschläge, so ist dieser Nachweis äußerst einfach, da schon die geringsten Metallmengen infolge ihres charakteristischen optischen Verhaltens leicht nachgewiesen werden können.[1]) Der Knickpunkt der Zersetzungsspannungskurve läßt sich oft nicht mit Genauigkeit erkennen, die Feststellung wird erleichtert, wenn man statt der Stromstärke deren Logarithmus aufträgt.[2])

Es ist meistens erwünscht, die kathodische und anodische Zersetzungsspannung getrennt zu ermitteln, man mißt dann die E.K. zwischen der entsprechenden polarisierten Elektrode und einer Hilfselektrode (wie die Kalomelelektrode, Wasserstoffelektrode usw.), entweder während des Stromdurchganges oder unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes.[3]) Die Messung solcher elektromotorischer Kräfte findet sich im Bd. I dieses Handbuches, bei der Besprechung der galvanischen Elemente (S. 428) ausführlich besprochen.

Eine Trennung des kathodischen Vorganges von dem anodischen kann auch so erfolgen, daß man als Anode ein großes platiniertes Platinblech, also eine Elektrode von sehr großer Kapazität, wählt, wogegen man als Kathode eine kleine Spitze aus Platindraht anwendet.[4]) Wenn man jetzt eine allmählich steigende Spannung anlegt und den dieser jeweils entsprechenden Stromdurchgang mit einem empfindlichen Galvanometer mißt, so wird eine Polarisierung der kleinen Kathode schon bei verhältnismäßig geringen Belastungen erfolgen, welche den Zustand der großen Anode nicht merklich zu ändern vermag. Wollen wir z. B. die Zersetzungsspannung einer $CdSO_4$-Lösung bestimmen, so beladen wir vor der Elektrolyse die große Anode mit Sauerstoff von Atmosphärendruck und beginnen dann mit dem Anlegen einer Potentialdifferenz bis zur Erreichung der Zersetzungsspannung der Lösung, die gleichbedeutend mit der Abscheidung von Cadmium in merkbaren Mengen ist; die so festgestellte Zersetzungsspannung, die sonst eine Resultante des anodischen und kathodischen Vorganges ist, gibt hier unmittelbar den Zersetzungswert der Kathode, denn die an der großen Anode durch den Stromdurchgang entwickelten geringen Sauerstoffmengen vermögen an der von vornherein mit Sauerstoff beladenen Anode keine Änderung hervorzurufen; die so festgestellte Zersetzungsspannung des Cadmiums bezieht sich auf die Sauerstoffelektrode, welche hier die Rolle einer Normalelektrode übernimmt.

Will man den Kathodenvorgang bei der Messung eliminieren, so wählt man als Kathode eine große Fläche und als Anode eben eine sehr kleine Spitze.

In der ersten Kolumne der Tab. 8 sind die von H. Jahn[5]), in der zweiten die von M. Le Blanc nach der geschilderten Methode ermittelten Zersetzungsspannungen zusammengestellt, Kolumne 4 enthält die aus kalorimetrischen Messungen Jahns berechneten, Kolumne 5 die aus der Summe der Normalpotentiale der zwei Elektroden berechneten Zersetzungswerte.

---

[1]) Über Änderung der Zersetzungsspannung mit der Temperatur vgl. A. Noyes, C. R. **168**. 1049. 1919.

[2]) Westhaver, Ztschr. f. phys. Chem. **51**. 65. 1905; Preuner, Ztschr. f. phys. Chem. **59**. 672. 1907; G. Möller, Ztschr. f. phys. Chem. **65**. 232. 1909; K. Bennewitz, Ztschr. f. phys. Chem. **72**. 202. 1910; Fresenius, Ztschr. f. phys. Chem. **80**. 481. 1912.

[3]) M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **12**. 333. 1893; vgl. auch H. Jahn, Wied. Ann. **28**. 498. 1886; C. Nourisson, C. R. **118**. 189. 1894; F. Oettel, Chem Ztg. **18**. 69. 1894; J. E. Root, Journ. Phys. Chem. **9**. 1. 1905; M. Bose, Ztschr. f. anorg. Chem. **44**. 237. 1905; P. Maffia, Diplomarbeit Aachen 1901 (vgl. A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttart 1908).

[4]) W. Nernst und L. Glaser, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 333. 1893; siehe auch E. Fox, Ztschr. f. Elektrochem. **5**. 153. 1898; Luther und Brislee, Ztschr. f. phys. Chem. **45**. 217. 1903.

[5]) H. Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 385. 1898; Grundriß der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 301.

Tabelle 8.

Elektrolyt	Ermittelt von H. JAHN	Ermittelt von M. LE BLANC	Auf kalorimetr. Weg ermitt. v. H. JAHN	Berechnet
n. $CuSO_4$	1,49 Volt	— Volt	1,50 Volt	1,50
n. $CdSO_4$	2,25	2,03	2,20	2,24
n. $NiSO_4$	—	2,09	—	2,07
n. $ZnSO_4$	2,55	2,35	2,55	2,61
n. $AgNO_3$	1,04	0,70	1,05	1,04
n. $Cu(NO_3)_2$	1,53	—	1,53	1,50
n. $Pb(NO_3)_2$	1,96	1,52	1,96	1,96
n. $NiCl_2$	—	1,89	—	1,62

Die ermittelten Zersetzungsspannungen sind die Summen der kathodischen und anodischen Zersetzungswerte; während sich an der Kathode das betreffende Metall abscheidet, liefert die anodische Zersetzung der Sulfate und Nitrate Sauerstoff, dessen Zersetzungswert von der Beschaffenheit der Anode (je nachdem, ob diese blank oder platiniert ist usw.) sehr stark abhängt, ferner ist das Abscheidungspotential des Sauerstoffs abhängig von der $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten, je nach der Versuchsdauer wird infolge der Elektrolyse mehr oder weniger Säure gebildet, deren Menge die Zersetzungsspannung des anodischen Vorganges beeinflußt. Bei der Berechnung der Zahlen der Kolumne 5 wurde als Wert des Sauerstoffpotentials 1,81 Volt angenommen und die so berechneten Werte stimmen sehr gut mit den von JAHN gemessenen überein, die Übereinstimmung mit den LE BLANCschen Werten ist weniger gut, denn die Anodenbeschaffenheit war hier eine andere. Daß die Ursache der Abweichungen in der Tat an der Anode zu suchen ist, geht am klarsten hervor, wenn man z. B. die Zersetzungsspannung des $ZnSO_4$ von der des $CuSO_4$ subtrahiert; es fällt dann der analoge anodische Vorgang heraus und man erhält die Differenz der Zersetzungsspannung des $Cu^{\cdot\cdot}$ und des $Zn^{\cdot\cdot}$, welche der Differenz der Normalpotentiale dieser Ionen oder mit großer Annäherung auch der elektromotorischen Kraft der Daniellkette gleich sein sollen und, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht, in der Tat auch praktisch gleich sind:

	ber.	gef.
Cu, $CuSO_4$Aq. – Zn, $ZnSO_4$Aq. = 2,35 – 1,28 =	1,07 Volt	1,10 Volt

ähnlich:

Cu, $CuSO_4$Aq. – Cd, $CdSO_4$Aq. = 2,03 – 1,28 =	0,75 Volt	0,75 Volt.

Die Ermittlung der Zersetzungswerte auf kalorimetrischem Wege geschieht auf Grund der folgenden Überlegung: Man bestimmt einmal die gesamte von einer Stromquelle entwickelte Wärmemenge, wenn im äußeren Stromkreis neben einem Metallwiderstand eine Zersetzungszelle — die in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wird und eine Salzlösung zwischen Elektroden aus dem in dem Salz enthaltenen Metalle enthält — eingeschaltet ist. Die im äußeren Stromkreis entwickelte Wärmemenge ist dann gleich $a\,J\,E\,t$, wo a den kalorimetrischen Umrechnungsfaktor, J die Stromstärke, E die Potentialdifferenz zwischen den Endpunkten der äußeren Strombahn, t die Zeit bedeutet. Wenn man zu dieser Wärmemenge die direkt gemessene von der Stromquelle entwickelte Wärmemenge (w) addiert, so erhält man:

$$(w + a\,J\,E\,t) \text{ cal.}$$

und für die der Stromeinheit entsprechende Gesamtwärme:

$$W = \frac{w + a\,J\,E\,t}{J} \text{ cal.}$$

Nunmehr ersetzt man die Zersetzungszelle durch eine von gleichem Widerstand, die aber eine Platinanode enthält, so daß das in der Lösung enthaltene Salz durch

den Strom zerlegt wird, wobei man den Widerstand des äußeren Stromkreises bei beiden Versuchen als annähernd gleich groß annehmen kann. Beträgt beim zweiten Versuch die Stromintensität J', so erhalten wir bei gleicher Dauer des Stromschlusses für die in dem äußeren Stromkreise entwickelte Wärmemenge:

$$\frac{(a\,J\,E\,t)\,J'^2}{J^2}$$

da diese dem Quadrat der Stromintensität proportional sind. Hat die Stromquelle gleichzeitig die Wärmemenge w' entwickelt, so erhalten wir für die der Stromeinheit entsprechende Gesamtwärme der Stromquelle:

$$W' = \frac{1}{J'}\,w' + \frac{J'}{J^2}\,(a\,J\,E\,t)\ \text{cal.}$$

Die Differenz der Gesamtwärmen $(W - W')$ cal. gibt dann das Wärmeäquivalent des Energieverlustes, den die Stromquelle infolge der Zersetzung des gelösten Salzes erleidet. Dieser Energieverlust ist aber nichts anderes als das Wärmeäquivalent der dem betreffenden Polarisationswert entsprechenden Stromenergie. Die elektromotorische Kraft der Polarisation läßt sich demnach aus den jeweiligen Wärmeverlusten der Batterie berechnen.

In der Tabelle sind die von H. Jahn[1]) nach der geschilderten Methode ermittelten Energieverluste zusammengestellt und die aus diesen berechneten Polarisationswerte enthält die Kolumne 5 der Tab. 9.

Tabelle 9.

Energieverlust der Stromquelle während der Abscheidung eines Atomgewichtes der Metalle aus der Lösung ihrer Salze bei 20°.

Kupfersulfat	67,77 Cal.
Zinksulfat	115,98 ,,
Kadmiumsulfat	102,34 ,,
Kupfernitrat	67,77 ,,
Silbernitrat	47,30 ,,
Bleinitrat	89,15 ,,

Die auf kalorimetrischem Wege ermittelten Zersetzungswerte stimmen gut mit den direkt gefundenen Werten überein, obzwar der Polarisationsvorgang in beiden Fällen nicht streng identisch ist. Während bei der Festsetzung der Zersetzungsspannung nach der direkten Methode diejenige Potentialdifferenz ermittelt wird, bei welcher die Abscheidung der betreffenden Substanz in meßbaren Mengen gerade beginnt, wird bei den kalorimetrischen Messungen der Elektrolyt längere Zeit hindurch oberhalb seiner Zersetzungsspannung an unangreifbaren Elektroden zerlegt, wobei freie Säure entsteht, welche das Anodenpotential, besonders anfänglich stark, später immer schwächer beeinflußt.

Eine von den geschilderten verschiedene Methode diente zur Ermittlung des Entladungspotentials des Essigsäureanions in einer Kaliumacetatlösung. Das an einer blanken Platinelektrode entweichende Gas wurde bei steigenden Spannungen analysiert. Als Kathode diente eine Wasserstoffelektrode. Unterhalb 2,5 Volt entweicht hauptsächlich Knallgas, oberhalb dieser Spannung aber beträchtliche Mengen von CO_2 und C_2H_6. Trägt man die Prozente $CO_2 + C_2H_6$ als Ordinaten, die Spannungen als Abszissen auf, so erhält man eine typische Zersetzungsspannungskurve, die bei 2,49 Volt einen scharfen Knickpunkt zeigt.[2])

[1]) H. Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 385. 1898; vgl. auch Grundriß der Elektrochemie, 2. Aufl., Wien 1905, S. 533 und 452.

[2]) G. Preuner, Ztschr. f. phys. Chem. **59.** 72. 1907; vgl. auch G. Preuner und F. B. Ludlam, ebenda **59.** 682. 1907.

Nach der NERNSTschen Theorie der galvanischen Stromerzeugung (vgl. Bd. I, S. 510) und nach der an diese eng anschließenden, im § 6 behandelten Anschauung über den Elektrodenvorgang entspricht dem Eigenpotential einer Elektrode ein vollkommen umkehrbarer, reversibler Vorgang; die Bildung etwa von Silberionen an der Anode und die Entladung dieser an der Kathode sind völlig umkehrbare Vorgänge.[1]) Den wichtigsten Beweis der Richtigkeit dieser Annahme bildet die aus den Zahlen der Tab. 8 ersichtliche Gleichheit von Zersetzungsspannung und Elektrodenpotential, der Nachweis von LE BLANC, daß zur Elektrolyse der Lösung eines Salzes eine indifferente, z. B. aus Platin bestehende Kathode von außen her mindestens auf dasjenige Potential geladen werden muß, welches der an der Kathode abzuscheidende Stoff gegen die Lösung besitzt und gleichzeitig auch die Anode mindestens auf das Potential des auf ihr auftretenden Stoffes gegen die Lösung gebracht werden muß. Somit kann die NERNSTsche Theorie nicht nur auf Erscheinungen der galvanischen Stromerzeugung, sondern auch auf die der Elektrolyse angewandt werden.

Die Formel für das Metallpotential

$$E_M = -\frac{0{,}0002\,T}{n}\log\cdot\frac{P}{p}$$

ergibt, auf den Fall der Elektrolyse angewandt, daß man zur Abscheidung eines Metalles aus einer Lösung ein um so negativeres Potential anwenden muß, je geringer die Konzentration seiner Ionen an der Kathode, bzw., falls für entsprechende Rührung gesorgt wird, in der Lösung ist. Um Silber aus einer $^1/_{10}$-n. $Ag\cdot NO_3$-Lösung abzuscheiden, ist ein um 58 Millivolt negativeres Potential erforderlich als zu seiner Abscheidung aus einer zehnmal so viel Ag-Ionen enthaltenden Lösung, da die Differenz der Elektrodenpotentiale und so auch der zwei Zersetzungsspannungen

$$E_1 - E_2 = -\frac{0{,}058}{\mathrm{n.}}\log\frac{C_1}{C_2}$$

beträgt, wo n. die Wertigkeit der $Ag^{\cdot}$ gleich 1, $\frac{C_1}{C_2}$ das Verhältnis der zwei Ionenkonzentrationen gleich 10 ist.

Zur Abscheidung eines Anions wie z. B. des Chlors, ist umgekehrt ein um so positiveres Potential erforderlich, je geringer die Anionenkonzentration der Lösung ist, wie aus der Formel der Chlorelektrode

$$E_{Cl} = \frac{0{,}0002\,T}{2}\log\cdot\frac{k\,C_{Cl}}{C^2_{Cl}}$$

(vgl. Bd. I, S. 652) hervorgeht. Man sieht aus dieser Formel auch, daß, je größer die Konzentration des freien Chlors (C_{Cl}) an der Anode und je kleiner die der Chlorionen der Lösung ist, um ein so positiveres Anodenpotential zur Abscheidung von Chlorgas erforderlich ist.

Mit Hilfe der geschilderten Methoden läßt sich auch die Zersetzungsspannung geschmolzener Elektrolyte ermitteln[2]), nur muß hier dem Ausschluß der Depolarisation eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet werden (vgl. S. 547). Die Kurven, welche die Zersetzungsspannung als Funktion der Temperatur darstellen, verlaufen im Falle der geschmolzenen Erdalkalien steiler als in dem der Alkalien, die ersteren kreuzen bei höherer Temperatur die letzteren, oberhalb welcher nunmehr das Erdalkalimetall das „unedlere" ist.[3])

[1]) Vgl. dagegen die Ausführung auf S. 517.

[2]) R. LORENZ, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 873. 1902; **9.** 155, 733. 1903; LE BLANC und BRODE, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 930. 1902; **9.** 230. 1903; GERARD, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 214. 1899; ARNDT und WILLNER, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 216. 1908; SACHER, Ztschr. f. anorg. Chem. **28.** 381. 1901; B. NEUMANN und E. BERGVE, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 143, 152. 1916; L. WÖHLER, Ztschr. f. Elektrochem. **24.** 261. 1918.

[3]) B. NEUMANN und E. BERGVE, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 158. 1915.

10. Die Konzentrationspolarisation. Der Reststrom.

Polarisieren wir die Elektrode Ag/1-n.$AgNO_3$ kathodisch, also machen wir das Elektrodenpotential negativer (unedler), so muß nach der Formel

$$\varepsilon_{Ag.} = -\frac{0{,}0002\,T}{n.}\log\frac{P}{p},$$

da P, die Lösungstension des Silbers, durch die Abscheidung von Silber nicht beeinflußt wird, P die Konzentration der Silberionen der Kathodenumgebung abnehmen. Eine andere Ausdrucksweise dieser Feststellung ist die, daß eine Polarisation dieser Elektrode nur durch die Verminderung der Silberionenkonzentration der sie umgebenden Lösung möglich ist. Dieselbe Überlegung gilt für die anodische Polarisation, nur wird die durch eine Anreicherung der Silberionen in der Elektrodenumgebung bewirkt. — Diese Polarisation, die infolge der Änderung der Konzentration der die Elektrode umgebenden, das Elektrodenpotential bestimmenden Ionen bewirkt wird, nennt man Konzentrationspolarisation.

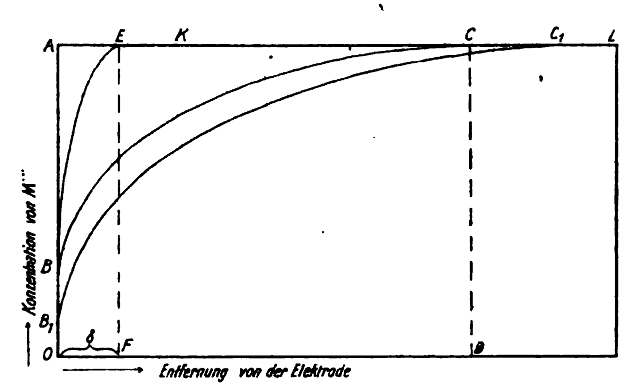
Die Konzentrationspolarisation stellt den einfachsten Fall der verschiedenen Arten der elektrolytischen Polarisation dar, die wir in den folgenden Kapiteln kennen lernen werden. Sie wird durch Änderungen bedingt, welche die Zusammensetzung einer homogenen flüssigen Phase erleidet und ist so einer erschöpfenden und einfachen mathematischen Behandlung zugänglich.

Wir wollen durch das System Ag/1-n.$AgNO_3$/Ag einen Strom hindurchschicken und dabei jede Rührung vermeiden, ja sogar, um eine Konvektion auszuschließen, die Kathode horizontal dicht an der Oberfläche des Elektrolyten und die Anode am Boden des hohen zylindrischen Gefäßes anbringen. Infolge des Stromdurchganges wird die Silberionenkonzentration der Kathodenumgebung sinken und das ursprüngliche Kathodenpotential, dessen Größe $E_H = + 0{,}80$ Volt beträgt, wird negativer werden; um dieser fortschreitenden Polarisation gerecht zu werden, erhöhen wir sukzessive die an unser System angelegte elektromotorische Kraft, doch nur so lange, bis das Kathodenpotential den Wert von $+ 0{,}74$ Volt erreicht hat, also die Silberionenkonzentration der Kathodenumgebung auf $^1/_{10}$ Teil ihres ursprünglichen Wertes gesunken ist. Falls die angelegte E.K. nicht weiter erhöht wird und demnach die Verarmung der Kathodenumgebung an Silberionen und so auch die Polarisation der Kathode nicht weiter fortschreitet, wäre ein weiterer Stromdurchgang nicht mehr möglich, wenn nicht der folgende Vorgang eintreten würde: Durch Diffusion[1]) gelangt aus dem Elektrolyten Silbernitrat in die an diesem verarmte Kathodenumgebung, vermindert die Polarisation der Kathode und ermöglicht dadurch den Durchgang allerdings nur so geringer Strommengen, die keine größere Verarmung der $Ag^{\cdot}$-Konzentration der Kathodenumgebung bewirken, als die, welche durch den Diffusionsvorgang kompensiert werden kann. Je schneller die Diffusion des Silbernitrats stattfindet, desto größere Strommengen werden durch unser System fließen können, desto größer wird der „Reststrom" sein, der durch unser System zu strömen vermag. Die Stärke des Reststromes hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Folgen des Stromdurchganges eliminiert werden, wir brauchen nur die Diffusion durch ein kräftiges Rühren zu unterstützen, um den Reststrom zu vergrößern. Ist die Rührung eine entsprechende und ist die ursprüngliche Stromdichte, die Dichte des Hauptstromes, eine geringe gewesen, so hört beim Rühren der Unterschied zwischen dem „Hauptstrom" und dem „Reststrom" überhaupt auf, es liegt dann auch keine Konzentrationspolarisation mehr, sondern eine einfache polarisationsfreie Elektrolyse vor.

[1]) Bei den hier in Betracht kommenden geringen elektrischen Feldern ist die Größe der Ionenbeweglichkeit neben der der Diffusion verschwindend klein.

Die Abhängigkeit der Silberionenkonzentration der Lösung von der Entfernung von der Silberkathode zeigt besonders anschaulich die Fig. 293[1]). In dieser bedeuten die Ordinaten Konzentrationen der Ionen $C_{M}^{\cdot}$, die Abszissen Entfernungen der betreffenden Flüssigkeitsschicht von der Kathode, OA ist die anfängliche Konzentration der ganzen Lösung, diese bleibt laut unserer Annahme in der großen Entfernung AL von der Kathode während der Dauer der Elektrolyse stets unverändert.

Wir unterscheiden drei Fälle: Im Falle a wird von jeder Rührung Abstand genommen und so kann die durch die Polarisation bewirkte Verminderung der



Figur 293.

Ionenkonzentration allein durch Diffusion ausgeglichen werden, es wird in diesem Falle bald nachdem wir von L aus in der Richtung der Kathode fortschreiten, $C_{M}^{\cdot}$ abgenommen haben; die Abnahme geschieht längs der Linie $C_1 B_1$, die Konzentration dicht an der Kathode beträgt nur noch $O B_1$, also nur $^1/_{10}$ Teil der ursprünglichen Konzentration, entsprechend einer kathodischen Polarisation von 58 Millivolt. Im Falle b wird gleichfalls nicht gerührt, nur wird hier die Kathode weniger stark polarisiert und es findet der Abfall der Konzentration längs der Linie CB statt, bis die der Polarisation entsprechende Konzentration OB erreicht wird. Im dritten Falle c wird die Kathode ebenso stark polarisiert, wie im zweiten, nur wird hier kräftig gerührt und dadurch in der Entfernung zwischen E und L jeder Konzentrationsunterschied aufgehoben; in der allernächsten Umgebung der Kathode wird jedoch auch das kräftigste Rühren ein Konzentrationsgefälle nicht eliminieren können, da unmittelbar an der Elektrode in einer Adhäsionsschicht die vom Strome bewirkten Konzentrationsänderungen mit außerordentlich großer Geschwindigkeit verlaufen, also durch kein mechanisches Rührwerk gleich rasch wieder beseitigt werden können. Hier wird die Konzentrationsabnahme AB in der schmalen Schicht OF stattfinden und so das Konzentrationsgefälle wesentlich größer als in den zwei zuerst besprochenen Fällen sein, mit der Größe des Konzentrationsgefälles wächst aber auch der Betrag, den dieses an der sich konstant einstellenden Stromstärke zur Folge hat. Der Reststrom wird in diesem Falle siebenmal größer sein, als im früher erwähnten, da AC das Siebenfache von AE, daher auch das Konzentrationsgefälle das Siebenfache des früheren beträgt. Je kräftiger gerührt wird, desto kleiner wird die Strecke AE sein, in um so geringerer Entfernung von der Elektrode wird der Abfall der Silberionenkonzentration beginnen. Unter eine bestimmte Grenze, deren Größenordnung etwa $^1/_{10000}$ cm entspricht, wird jedoch die Entfernung AE nicht sinken können, denn, wie wir bereits erwähnt haben, ist an einer stromdurchflossenen Elektrode auch bei lebhaftester Rührung immer

[1]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl., Leipzig 1915, S. 241.

noch eine dünne Adhäsionsschicht, eine „Diffusionsschicht" vorhanden, innerhalb welcher der Konzentrationsausgleich nur durch die ungleich wirksamere Wirkung des molekularen Austausches, durch Diffusion bewirkt werden kann.

Auch bei der Auflösung fester Körper tritt an der Grenzfläche der festen und flüssigen Phase eine Abhäsionsschicht auf, an der Grenzfläche zwischen den zwei Phasen herrscht in jedem Augenblick die Konzentration der Sättigung und von der Grenzfläche aus gelangt die aufgelöste Substanz durch Diffusion durch die Adhäsionsschicht hindurch in die Außenlösung.[1]) Diese Überlegung gilt nicht nur für die Auflösung fester Körper, sondern für heterogene Reaktionen im allgemeinen. wie etwa die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd an platiniertem Platin, die Kristallisation von Kupfervitriol usw.[2]) Aus der Geschwindigkeit dieser Reaktionen läßt sich die Dicke der Diffusionsschicht berechnen, deren Wert allein von der Rührgeschwindigkeit abhängt, wenn nur die für die Geschwindigkeit der Diffusion maßgebenden Größen, wie Temperatur, Zähigkeit des Mediums, konstant bleiben. So berechnet sich aus der Geschwindigkeit der Auflösung der Magnesia in Säuren bei 20° die Dicke der Adhäsionsschicht S bei einer Rührgeschwindigkeit von 150 Touren/Min. zu 0,0035 cm mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D}{S} O (C_0 - C) ,$$

wo C_0 die Konzentration der Sättigung, C die Konzentration der Lösung zur Zeit t. O die Oberfläche der festen Substanz, D die Diffusionskonstante der Säure bedeutet. deren Hinzudiffundieren, zu der an Magnesia gesättigten Trennungsfläche, für die Auflösungsgeschwindigkeit maßgebend ist.[3])

11. Die Reststromintensität. Der Grenzstrom.

In folgendem wollen wir die Stärke des Reststromes berechnen, der z. B. durch das System $Ag/0{,}001\text{-n.}AgNO_3/Ag$ fließt, wenn die Kathode um $3 \times 58 = 174$ Millivolt polarisiert wird, wenn also an der kathodischen Trennungsfläche Metall–Elektrolyt von 1 qcm Oberfläche die Konzentration der Silbernitratlösung um drei Zehnerpotenzen geringer ist als im Inneren des Elektrolyten und die Anodenfläche so groß gewählt wird, daß an ihr die Silbernitratkonzentration keine Änderung infolge Polarisation erleidet. Wir wollen ferner der Lösung einen Überschuß an einem indifferenten Nitrat, z. B. an Kaliumnitrat, zusetzen, nur in diesem Falle ist nämlich die uns interessierende Diffusionskonstante des Silberions von der des Nitrations unabhängig[4]) und berechnet sich aus der bekannten Ionenbeweglichkeit des Silbers, nach der Gleichung $D_{18^0} = 0{,}002242$ M., zu 1,22 qcm Tag^{-1}.

Im stationären Zustand werden ebensoviel Ionen in der Zeiteinheit entladen. wie viele durch Diffusion an die Kathode herangelangen. ihre Menge beträgt in Grammäquivalenten (N) ausgedrückt[5])

$$N = \frac{O \cdot D}{86400\, a} \cdot \frac{C_0 - C}{\delta} .$$

[1]) Noyes und Whitney, Ztschr. f. phys. Chem. 1. 209. 1887; vgl. dagegen M. Wildermann, Ztschr. f. phys. Chem. 66. 445. 1909.

[2]) E. Brunner, Ztschr. f. phys. Chem. 47. 56. 1904; F. Weigert, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 377. 1906; Ztschr. f. phys. Chem. 60. 520. 1907; Name und Edgar, Ztschr. f. phys. Chem. 73. 97. 1910; Name und Bosworth, Americ. Journ. of Science, 35. 207. 1912; W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl. 1913, S. 612.

[3]) E. Brunner, a. a. O.

[4]) Sonst ist die Diffusionskonstante des Silberions $D_{18^0} = 0{,}004485 \frac{uv}{u+v}$, wo v die Beweglichkeit des Nitrations bedeutet. — W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. 1913, S. 396; Bose und Abegg, Ztschr. f. phys. Chem. 30. 551. 1899.

[5]) W. Nernst und E. S. Merriam, Ztschr. f. phys. Chem. 53. 235. 1905.

wo C_0 die Konzentration der Silberionen im Inneren, C an der Trennungsfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, δ die Dicke der Diffusionsschicht bedeutet und a das Äquivalentgewicht der Silberionen ist.

Da jedes Grammäquivalent 96500 Coulomb transportiert, so ist die gesuchte Stromstärke:

$$i = \frac{96500}{86400} \cdot \frac{D \cdot O}{a} \cdot \frac{C_0 - C}{\delta} \text{ Amp.}$$

oder in unserem Falle, die obigen Werte eingesetzt:

$$i = 3{,}00 \times 10^{-6} \text{ Amp.}$$

NERNST und MERRIAM haben die Stärke des Reststromes bei der Elektrolyse von Silbernitrat festgestellt Die mit 340 Umdrehungen in der Minute rotierende Platinkathode hatte eine Oberfläche von 0,207 qcm, die Lösung war an KNO_3 0,35-n. und die Dicke der Diffusionsschicht wurde zu $7{,}6 \times 10^{-4}$ cm ermittelt. Wie aus den Zahlen der Tab. 10 ersichtlich, in welcher die erste Kolumne die in Gramm pro Kubikzentimeter ausgedrückten Konzentrationen, die zweite und dritte die beobachteten Reststromstärken enthält, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten eine gute.

Tabelle 10.

Stärke des Reststroms bei der Elektrolyse von $Ag \cdot NO_3$.

C_0	$i\ 10^6$ beob.	$i\ 10^6$ ber.
0,00119	2,94	2,68
0,00306	7,35	7,10
0,00527	11,65	11,8
0,0094	21,2	21,2
0,0115	25,6	25,8
0,0205	47,0	46,0

Reststromintensitäten wurden auch wiederholt ermittelt, um daraus die unbekannte Dicke der Diffusionsschicht zu berechnen. So wurden folgende Werte für die Dicke der Diffusionsschicht aus der Intensität des Reststroms bei der Elektrolyse einer jodhaltigen 1-n. KJ-Lösung bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten gefunden[1]), wo für die Stärke des Reststroms in erster Linie die Geschwindigkeit maßgebend ist, mit welcher das depolarisierend wirkende Jod an die Kathode herandiffundiert:

Umdrehungszahl pro Min.	δ
200	0,00433 cm
300	0,00331 ,,
400	0,00300 ,,
500	0,00270 ,,

Mit Hilfe der geschilderten Methode kann andererseits die Diffusionsgeschwindigkeit der durch die Adhäsionsschicht diffundierenden Substanzen berechnet werden; so wurde die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener organischer Säuren[2]) und des Jods in einer KJ-Lösung[3]) festgestellt.

Die Reststromerscheinung läßt sich ferner dazu verwenden, um auf sie eine Methode zur Bestimmung des Neutralitätspunktes zu gründen[4]), eine Methode, welche die gewöhnliche Titration und auch die der Potentialmessung an Empfindlichkeit wesentlich übertrifft. Polarisiert man zwei Wasserstoffelektroden in neutraler Lösung, so wird die Lösung in der Nähe der Kathode alkalisch, in der

[1]) H. HEYMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **81**. 213. 1912.
[2]) A. EUCKEN, Ztschr. f. phys. Chem. **52**. 72. 1907.
[3]) H. HEYMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **81**. 214. 1912.
[4]) NERNST und MERRIAM, Ztschr. f. phys. Chem. **53**. 236. 1905.

Nähe der Anode sauer. Die hierdurch hervorgerufene Säure-Alkalipolarisation, die durch den Ausdruck $E = R\,T \ln \frac{C_1}{C_2}$ (C_1 und C_2 sind die Wasserstoffionenkonzentrationen an den beiden Elektroden) gegeben ist, wird um so größer werden, je näher die Lösung dem Neutralitätspunkte liegt. Sendet man die gleiche geringe Stromstärke durch ein System, das aus zwei mit Wasserstoff beladenen rotierenden Platinspitzen und einer Lösung eines Alkalisalzes, dem Spuren von Salzsäure zugesetzt sind, besteht, so wird das System eine um so stärkere Polarisation aufweisen, je neutraler der Elektrolyt ist.

Je größer aber die Polarisation ist, desto geringer wird, bei gleicher angelegter E.K., der Reststrom sein, der durch das System fließt. Variieren wir die Säure oder die Alkalikonzentration und zeichnen wir diese als Abszisse, die Stromstärke als Ordinate auf, so erhalten wir Kurven mit einem sehr scharf ausgeprägten Minimum, welches dem Punkte völliger Neutralisation (gleicher Konzentration von Wasserstoff und Hydroxylionen) entspricht. Einer Änderung der $H^{\cdot}$-Konzentration von 10^{-6} bis $4{,}10^{-6}$ entspricht ein Unterschied der Grenzstromintensität von etwa $1{,}10^{-7}$ Amp.[1])

Die Reststrommethode wurde auch zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Phenolphthaleins angewandt. Es zeigte sich dabei, daß der Dissoziationsvorgang als der einer zweibasischen Säure betrachtet werden muß.

Die Abhängigkeit der Polarisation von der Zeit (t) wird durch die Gleichung

$$C - C_0 = a\,J\,\sqrt{\frac{\pi\,t}{D}}$$

ausgedrückt[2]) Auch diese Funktion wurde zur Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit herangezogen. SAND[2]) bestimmte die Zeit, die bei einem gegebenen Strom nötig ist, um die Konzentration der Kupferionen in einer Kupfersulfatlösung an der Kathode so weit zu verringern, daß Wasserstoffentwicklung auftritt, und konnte so die Diffusionsgeschwindigkeit exakt berechnen.

Die Reststrommethode wurde ferner herangezogen, um die unbekannte Dissoziationskonstante der Kohlensäure zu berechnen.[3]) Zu diesem Zwecke wurde die Intensität des Reststromes einer Kohlensäurelösung mit der einer Lösung von Essigsäure unter denselben äußeren Bedingungen verglichen. Das Verhältnis dieser Stromstärken ist:

$$\frac{J_K}{J_E} = \frac{2\,U\,R\,T\,q\left(c + \frac{D'}{D}\,(K)\,c'_{(K)}\right)}{2\,U\,R\,T\,q\left(c + \frac{D'}{D}\,(E)\,c'_{(E)}\right)};$$

wo U = Beweglichkeit des $H^{\cdot}$, c = Konzentration der Ionen, c' = Konzentration der undissoziierten Moleküle, D = Diffusionskoeffizient des vollständig dissoziierten Elektrolyten, D' = Diffusionskoeffizient der undissoziierten Moleküle.

Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt $k = \frac{c^2}{c'}$, also:

$$\frac{J_K}{J_E} = \frac{1 + \frac{D'}{D}\,(K)\,\frac{c}{k_{(K)}}}{1 + \frac{D'}{D}\,(E)\,\frac{c}{k_{(E)}}}.$$

---

[1]) L. R. FRESENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **80**. 481. 1912.

[2]) H. J. SAND, Ztschr. f. phys. Chem. **35**. 651. 1908; L. R. MILLNER, Phil. Mag. 1905; F. G. COTTREL, Ztschr. f. phys. Chem. **42**. 385. 1903.

[3]) L. PUSCH, Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 206 und 293. 1916.

Daraus berechnet sich die Dissoziationskonstante $k_{(K)}$ der Kohlensäure unter Einsetzen der Werte:

$$D'_E = 1{,}075 \times 10^{-5}, \quad D'_{(K)} = 1{,}932 \times 10^{-5},$$
$$D_E = 0{,}824 \times 10^{-5}, \quad D_{(K)} = 1{,}884 \times 10^{-5},$$
$$K_E = 1{,}8 \times 10^{-5}, \quad c = 1{,}06 \times 10^{-5},$$

zu

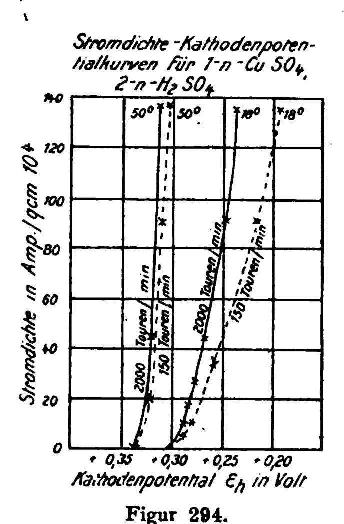
$$k_{(K)} = 7{,}01 \times 10^{-4}$$

in guter Übereinstimmung mit dem auf anderem Wege[1]) gefundenen Werte von $7{,}42 \times 10^{-4}$. Vorausgesetzt ist bei der obigen Bestimmung, daß das gasförmig gelöste Kohlendioxyd bei der Bestimmung des Reststroms in merklicher Weise als Depolarisator nicht mitwirkt. Käme eine etwaige depolarisierende Wirkung der gasförmigen Kohlensäure mit in Betracht, so sollte das Verhältnis der Reststromstärken in Salzsäure und Kohlensäure je nach der Geschwindigkeit der Rührung — da ja mit der Änderung dieser, die der Dicke der Diffusionsschicht Hand in Hand geht — verschieden ausfallen, dieser Quotient zeigte sich jedoch, obzwar nicht streng, doch annähernd konstant.

Die Erscheinung des Reststroms ist nicht an die depolarisierende Wirkung der herbeidiffundierenden Ionen des Elektrolyten geknüpft, sie wurde sogar zuerst von HELMHOLTZ[2]) in einem Knallgasvoltameter beobachtet, wo es die gelösten H_2- bzw. O_2-Moleküle waren, die an die mit den Ionen des Wassers beladenen Elektroden diffundierten und dort die Wasserbildung ermöglichten, nur ist die rechnerische Ermittlung der Reststromintensität im Falle der Konzentrationspolarisation am einfachsten.

12. Die Form der Stromdichtepotentialkurven bei der Konzentrationspolarisation.

Das Potential einer Elektrode, an welcher eine Konzentrationspolarisation stattfindet, ändert sich mit dem Logarithmus von C, der Konzentration der sie umgebenden Ionen, und da die Stromstärke eine lineare Funktion von C ist, wird der Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential E und der Stromstärke gleichfalls ein logarithmischer sein. In die obige Formel von i geht auch die Elektrodenoberfläche O ein, um sie zu eliminieren, betrachten wir so wie stets $\frac{i}{O}$, das Verhältnis von Stromstärke und Oberfläche in Amp./qcm ausgedrückt, die Stromdichte (Δ).



Figur 294.

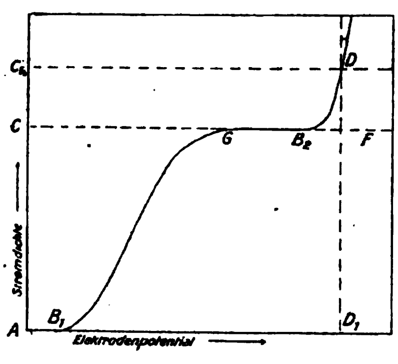
In der Fig. 294[3]) sind Kurven, welche die Stromdichte als Funktion des Kathodenpotentials anzeigen, sog. Stromdichtepotentialkurven der Kupferabscheidung aus schwefelsaurer Kupfersulfatlösung dargestellt.[3]) Die Kurven laufen umso steiler, d. h. die Stromdichte wird durch Steigerung der Polarisation umso stärker vergrößert, je größer die Rührgeschwindigkeit und je höher die Temperatur ist. Im ersten Falle wird die Dicke der Adhäsionsschicht (S) verringert, im zweiten die Diffusionsgeschwindigkeit des Cu'' (D) vergrößert, beide Änderungen rufen laut der Formel:

[1]) THIEL und STROHECKER, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 47. 945. 1914.
[2]) H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. I, S. 823 und 840.
[3]) Entnommen der „Elektrolyse wässeriger Lösungen" von F. FOERSTER, 2. Aufl., S. 243.

$$\triangle = \frac{96500}{86400} \frac{D}{a} \cdot \frac{C_0 - C}{S}$$

eine Vergrößerung der Stromdichte hervor.

Kurven von der oben geschilderten Art werden wir jedoch nur solange erhalten als die Konzentrationspolarisation keine so starke ist, daß C, die Konzentration der Ionen an der Elektrode, im Verhältnis zu C_0, der Konzentration im Inneren des Elektrolyten, verschwindend klein wird, von da an wird nämlich jede weitere Verringerung von C die Stromdichte nicht mehr merklich beeinflussen können. wie stark auch das Kathodenpotential, um diesen Zustand zu erreichen, erhöht wird. Es sei z. B. die Konzentration der Silberionen im Inneren des Elektrolyten $C_0 = 1$-n. an der Silberkathode $C = {}^1/_{1000}$-n., dann ist $C_0 - C = 0{,}999$, von 1 schon wenig verschieden; eine Erhöhung der kathodischen Polarisation um $2 \times 58 = 116$ Millivolt wird C zu ${}^1/_{100000}$ machen und die Differenz der Konzentrationen $C_0 - C$ zu 0,99999; diese Zahl ist jedoch von 0,999 kaum verschieden, was zur Folge hat, daß die Stromdichte, welche ja dem $C_0 - C$-Wert proportional ist. trotz der zehntausendfachen Verdünnung keine nennenswerte Änderung erleidet.



Figur 295.

Sobald also die Konzentrationspolarisation eine so bedeutende wird, daß die Formel für die Stromdichte in die folgende:

$$\triangle = 1{,}117 \frac{D}{a} \frac{C_0}{S}$$

übergeht, verläuft die Stromdichtepotentialkurve mit der Abszisse parallel (Fig. 295[1]); die Stromdichte, bei der dies stattfindet, wird die des Grenzstromes genannt.

Die Größe der Grenzstromdichte hängt von der von D, C_0 und Q ab, je größer die Konzentration des Elektrolyten, die Rührgeschwindigkeit und Temperatur, desto höher liegt die Grenzstromdichte. Nernst und Merriam haben mit der bereits geschilderten Anordnung bei der Elektrolyse einer etwa ${}^1/_{1000}$-n. $AgNO_3$-Lösung bei steigender Spannung die folgenden Stromdichten festgestellt:

Spannung in Volt	$i \times 10^6$
0,04	3,90
0,10	5,28
0,20	5,40
0,27	5,40
0,34	5,60

Wir sehen, daß bereits bei 0,1 Volt der konstante Endwert, die Dichte des Grenzstromes (5,40) nahezu erreicht ist.

Die Gleichung für den Reststrom wird auch häufig in der Form[2])

$$J = \frac{C_0 D}{a S}\left(1 - e^{-\frac{E}{0{,}058}}\right)$$

geschrieben. Man ersieht ohne weiteres, daß das Glied $e^{-\frac{E}{0{,}058}}$ schon bei Werten der polarisierenden Spannung oberhalb 0,15 Volt verschwindend klein wird. Von da an ist der Reststrom von der Spannung unabhängig und wird zum Grenzstrom.

---

[1]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 245.
[2]) E. Salomon, Ztschr. f. phys. Chem. 47. 56. 1904; 51. 95. 1905.

Theoretische Erwägungen lehren, daß die Grenzstromintensität zwar in einem weiten Intervall vom Elektrodenpotential unabhängig ist, daß aber bei sehr großer Zunahme des letzteren durch Fortschreiten des Verarmungsgebietes an der Elektrode das Konzentrationsgefälle in der festhaltenden Schicht doch noch steiler wird, so daß die Reststromintensität wieder mit steigender Spannung zunimmt und die Stromspannungskurve einen in der Fig. 295 geschilderten Lauf nimmt. Dieser Lauf der Stromspannungskurve erinnert an den bei der Untersuchung des Elektrizitätsdurchgangs in Gasen gefundenen, die drei Teile der Kurve entsprechen dort: a) dem Gebiet, wo das OHMsche Gesetz gilt, b) wo die Sättigung erreicht ist, also eine Spannungserhöhung keine weitere Steigerung der Stromintensität hervorruft, unserem Grenzstrom entsprechend, und endlich c) dem Gebiet, wo bereits Stoßionisation und damit sprunghafte Zunahme der Stromstärke mit steigender Spannung beginnt.

Die Richtigkeit der erwähnten theoretischen Überlegungen beweisen die Versuche HEYMANNS[1]), der Reststrombestimmungen in Jodlösungen ausführte, die in bezug auf KJ 1-n. waren und den folgenden Zusammenhang zwischen der Spannung und der Reststromintensität fand:

e	*i*	*e*	*i*
0,54	0,00	0,25	1,79
0,50	1,49	0,20	1,78
0,45	1,75	0,15	1,80
0,40	1,77	0,10	1,80
0,35	1,79	0,05	1,81
0.30	1,79	0,00	1,85
		– 0,05	2,20

Es wurde also das Grenzstromgebiet bei etwa 0,40 erreicht, bei – 0,05 jedoch wieder verlassen. *e* gibt die an einer Hilfselektrode direkt gemessenen fallenden Spannungen an, die an die polarisierte Elektrode in der Tat angelegten nehmen im selben Maße zu.

Eine Stromstärkespannungskurve vom in der Fig. 295 geschilderten Verlaufe wird auch durch eine andere als die erwähnte Ursache bewirkt, nämlich durch die Anteilnahme mehrerer entladbarer Ionen an der Elektrolyse, wie im folgenden Kapitel erörtert wird.

13. Konzentrationspolarisation unter Teilnahme mehrerer Ionenarten.

Liegen mehrere entladbare Ionenarten vor, wie etwa bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und Schwefelsäure, so werden erst Kupferionen zur Entladung gelangen, ist jedoch die angewandte Stromdichte größer als die des Grenzstroms, welchen die Entladung der Kupferionen zu erhalten vermag, so werden sich auch Wasserstoffionen abscheiden, ja, der Durchgang von so verhältnismäßig großen Strommengen wird überhaupt nur dadurch möglich, daß, nachdem die Elektrodenumgebung an Kupferionen verarmt ist, die zur Entladung gelangenden Wasserstoffionen den zur Erhaltung des Stromes erforderlichen Ladungsaustausch an der Kathode besorgen. Ganz ähnliche Verhältnisse werden an der Anode auftreten, wir wollen uns jedoch jetzt ausschließlich dem kathodischen Vorgange zuwenden.

Zu Beginn der Elektrolyse wird das Kathodenpotential erst parallel mit der Verarmung der Kathodenumgebung an Kupferionen zunehmen bis die für diesen Vorgang mögliche Reststromstärke erreicht ist, diesem Vorgang entspricht in der Fig. 295 der Kurventeil $B_1 G$. Im Reststromgebiet der Kupferionen, längs der Kurve

[1]) H. HEYMANN, Ztschr. f. phys. Chem. 81. 213. 1912.

$G\,B_1$ ändert sich die Stromdichte nicht und das zu ihr gehörige Potential bleibt unbestimmt; erst wenn wir uns mit dieser Stromdichte nicht begnügen, sondern, um sie zu erhöhen, die angelegte Spannung weiter steigern, nimmt die Stromspannungskurve einen steilen Lauf, $B_2\,D$ entlang. Würden wir den Lauf der Kurve weiter verfolgen, so kämen wir wieder zu einem horizontalen Ast, der dem Reststromgebiet des Wasserstoffions entspräche, und wären noch andere, immer schwerer abscheidbare Kationen vorhanden, so könnte sich der stufenweise Verlauf der Gesamtkurve bei fortwährend gesteigerter Stromstärke noch öfter wiederholen. Während die der Stromdichte $A\,C$ entsprechende Elektrizitätsmenge ausschließlich durch Abscheidung von Kupferionen zum Druchströmen gelangt, entspricht dem Rest $A\,C_1 - A\,C = C\,C_1$ die auf die Entladung von Wasserstoffionen entfallende Stromstärke.

Die Untersuchung z. B. eines Elektrolyten, der an Kupfersulfat 0,16-n., an Schwefelsäure 0,1-n. war, ergab folgendes Resultat[1]): Sollte statt oder neben Kupfer auch Wasserstoff abgeschieden werden, so mußte die Kathode um mindestens 0,32 Volt polarisiert werden. Diese Steigerung des Potentials würde einer Verminderung der Kupferionenkonzentration an der Kathode auf 10^{-12}-n. entsprechen; es ist klar, daß, sobald eine so weitgehende Verarmung an diesen Ionen, nach Abscheidung der in jedem Augenblick an die Kathode diffundierenden Kupferionen, eintreten kann, auch die Möglichkeit der Entladung der schwerer entladbaren Wasserstoffionen gegeben ist. Ist die Kathode eine horizontale Quecksilberfläche, so tritt bei völliger Ruhe des Elektrolyten bei einer Stromdichte von 0,03 Amp./qcm noch keine Wasserstoffentwicklung ein, während bei einer dreimal so großen Stromdichte bereits zu Beginn der Elektrolyse eine einem Viertel der Strommenge entsprechende Wasserstoffentwicklung beobachtet wird. Wird die Lösung bewegt, so hört die Wasserstoffentwicklung auf, in letzterem Falle falls ein dicht über der Kathode angebrachter, rotierender Rührer etwa 540 Umdrehungen in der Minute macht, wogegen bei einer Stromdichte von 0,0561 Amp./qcm dazu eine Umdrehungszahl von 180 genügt.

Findet die Abscheidung statt auf Quecksilber, also einer gewissermaßen idealglatten Oberfläche, an einer rauhen Fläche statt, so ist die Beseitigung allzu hoher Konzentrationsänderungen an der Elektrode viel leichter. Die für die Abscheidung in Betracht kommende z. B. quadratische Kathodenoberfläche ist dann größer als sich geometrisch aus dem Quadrat der Seitenlänge berechnet und die Stromdichte entsprechend geringer. Silber scheidet sich z. B. aus salpetersaurer Lösung nicht in Form eines glatten Niederschlages, sondern in Nadeln, also mit sehr beträchtlicher Oberfläche ab. Enthält ein Elektrolyt 0,5% Ag, 0,5% Cu als Nitrate und 3% freie HNO_3, so wird bei einer Stromdichte $D = 0{,}02$ Amp./qcm sowohl an wagerecht, wie an senkrecht gestellter Kathode nur Silber abgeschieden. Bei 0,03 Amp./qcm genügt bei gewöhnlicher Temperatur auch bei horizontaler Anordnung der Kathode am Boden des Elektrolysiergefäßes die durch das Aufsteigen der entsilberten Lösung veranlaßte Flüssigkeitsströmung, um ein Mitausfallen des Kupfers und den begleitenden Spannungsanstieg von etwa 0,3 Volt zu verhindern. An senkrecht gestellter Kathode aber fällt kupferhaltiges Silber aus, da hier die an Silber verarmte Lösung längs der Kathode ansteigt; doch genügt schon ein mit der Hand auszuführendes, und zwar zweckmäßig horizontal längs der Kathode hin und her gehendes Rühren, um wieder bei vermindertem Potential reines Silber zu erhalten.[2])

Bei den früher erwähnten Versuchen von Sand war die verwendete Anode aus Kupfer und so trat keine Verminderung des Kupfergehaltes des Elektrolyten während der Elektrolyse auf, häufig wird jedoch die Elektrolyse von Kupfersulfat-

[1]) H. J. Sand, Ztschr. f. phys. Chem. 35. 641. 1900.
[2]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 246.

lösungen unter Verwendung von Anoden aus Platin oder anderen unangreifbaren Materialien ausgeführt, wie etwa bei der elektroanalytischen Kupferbestimmung oder bei den Entkupferungen vom Elektrolyten bei der elektrolytischen Kupferraffination. Auch hier wird zunächst Kupfer abgeschieden, wenn man die kathodische Stromdichte auf konstantem, nicht zu hohem Betrage hält; dabei nimmt das Kathodenpotential zu, denn sogar bei guter Rührung und kleiner Stromdichte nimmt die Kupferionenkonzentration der Kathodenumgebung in demselben Maße ab, wie sie im Inneren des Elektrolyten geringer wird. Wird die Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$ im Laufe der Zeit so klein, daß die Kupferionen den Stromdurchgang nicht mehr allein vermitteln können, so daß die angelegte Stromdichte über den dieser Konzentration und den sonstigen Arbeitsbedingungen entsprechenden Betrag der Grenzstromdichte hinausgeht, so kommen auch $H^{\cdot}$ zur Entladung, wobei das Kathodenpotential entsprechend steigt. Jetzt werden Kupfer und Wasserstoff nebeneinander abgeschieden, bis allmählich die $Cu^{\cdot\cdot}$ aus der Lösung völlig entfernt werden und nunmehr allein Wasserstoff abgeschieden wird.[1])

Wir wollen jetzt das Verhalten einer Kupferanode kurz betrachten. Hier wird statt einer Verarmung eine Anreicherung der $Cu^{\cdot\cdot}$ an der Anode vor sich gehen, die ein Konzentrationsgefälle von der Anode nach der Lösung hervorruft. Ordnen wir die Anode am Boden einer Zelle horizontal an, so kann nach kurzer Zeit bereits nur diejenige kleine Stromstärke durch sie hindurchtreten, welche die dem Anodenpotential entsprechende Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$ um den in der Sekunde abdiffundierenden Betrag wieder ergänzt. Durch kräftiges Rühren wird auch hier die Diffusionsschicht auf einen schmalen Streifen eingeschränkt und dadurch die Stromstärke gesteigert. Die anodische Stromdichte steht in einer logarithmischen Beziehung zum Anodenpotential, ebenso wie es bei der Untersuchung des kathodischen Vorganges festgestellt wurde.

β) Die chemische Polarisation und verwandte Erscheinungen.

14. Die Erscheinung der chemischen Polarisation.

Bei den bisherigen Betrachtungen über Polarisation gingen wir von der Annahme aus, daß Elektroden vom Typus des $Cu/CuSO_4$, $Ag/AgNO_3$ u. dgl. reversibel sind, daß die Bildung von Kupferionen bei der anodischen Behandlung der $Cu/CuSO_4$-Elektrode und deren Entladung beim kathodischen Vorgang völlig umkehrbar verlaufen. Zeigte beim Stromdurchgang das System $Cu/CuSO_4/Cu$ eine von Null verschiedene Spannung, so haben wir diese der Änderung der Kupferionenkonzentration der Umgebung einer oder beider Elektroden zugeschrieben und die Polarisation, welche unser System beim Stromdurchgang erlitt, eine Konzentrationspolarisation genannt.

Eine Änderung der Kupferionenkonzentration c ruft, wie aus der Gleichung des Kupferpotentials:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{c}$$

— deren rechte Seite c als einzige Variable enthält — hervorgeht, stets dessen Änderung und so eine Polarisation der Kupferelektrode hervor.

Spätere Untersuchungen haben dann ergeben, daß das stromdurchflossene System $Cu/CuSO_4/Cu$ unter Umständen sehr stark und unabhängig von der angewandten Rührgeschwindigkeit polarisiert werden kann, daß diese Polarisation durch Steigerung der Temperatur ganz wesentlich vermindert, durch Zusatz von Strychnin, Brucin, Gelatine u. dgl. erhöht werden kann. Keine der Wahrnehmungen läßt die Deutung zu, daß in diesem Falle eine Konzentrationspolarisation vorliegt, vielmehr müssen wir hier das Vorhandensein einer von dieser prinzipiell verschiedenen annehmen, die als chemische Polarisation bezeichnet wird.

[1]) J. Siegrist, Ztschr. anorg. Chem. **26**. 273. 1901; Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 268. 1900.

Die Entdeckung der Existenz der chemischen Polarisation[1]) ist mit der Einführung des Oszillographen in die Elektrochemie, mit der Möglichkeit, den Anstieg und Abfall der Polarisation in außerordentlich kurzen Zeiträumen genau festzustellen, eng verknüpft, wie auch mit der Erforschung eines mannigfaltigen Erscheinungsgebietes, welches die Aufnahme von Stromspannungskurven bei organischen Oxydations- und Reduktionsvorgängen, die Wechselstromelektrolyse, die Elektrolyse fester Salze und das große Gebiet der Passivitätserscheinungen umfaßt. Die chemische Polarisation wird durch Hemmnisse verursacht, welche der Entladung bzw. Bildung von Ionen entgegenstehen, durch Vorgänge, die mit „chemischer Trägheit behaftet" verlaufen. Wir wollen zuerst die Grundtatsachen der chemischen Polarisation erörtern und dann die verschiedenen Anschauungen besprechen, welche über die Natur dieser Vorgänge geäußert worden sind.

Eine Art Übergang zwischen der Konzentrations- und der chemischen Polarisation zeigt die Polarisation solcher Systeme, bei denen eine gesättigte Lösung vorhanden ist, die festes Salz als Bodenkörper enthält, wie das bei den Normalelementen der Fall ist.[2]) Hier ist zu berücksichtigen, daß außer der Diffusion noch das Auflösen der festen Kristalle oder das Auskristallisieren die Konzentrationsdifferenz vermindert. Offenbar wird die Feinheit der Kristalle maßgebend sein. An Stelle der gewöhnlichen Diffusionsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = k\frac{d^2 c}{dx^2}$$

tritt hier die erweiterte, worin die Auflösungsgeschwindigkeit, wie auch sonst, der Differenz der Sättigungskonzentration und der jeweils vorhandenen, also $c - c_0$, proportional gesetzt wird; sie lautet:

$$\frac{dc}{dt} = k\frac{d^2 c}{dx^2} + a(c - c_0) \quad .$$

In der Konstante a sind die Verteilung und die Größe der Kristalle zusammengefaßt. Es ergibt sich aus der obigen Differentialgleichung, daß einer bestimmten polarisierenden Stromstärke eine bestimmte maximale Polarisation entspricht, die nach kurzer Zeit erreicht wird und entsprechend rasch wieder abklingt.

15. Die chemische Polarisation des Systems $Cu/CuSO_4/Cu$.

Die anodische Polarisation der Elektrode Cu/0,01-n. $CuSO_4$ beträgt, falls die Lösung an Schwefelsäure 0,0948-n. ist, bei einer Belastung von 6 Milliamp./qcm 270 Millivolt, d. h. das Potential der so belasteten Kupferanode ist um 270 Millivolt anodischer als das Potential einer unbelasteten Kupferelektrode in der betreffenden Kupfersulfatlösung. Mit Erhöhung der Säurekonzentration werden folgende abnehmende Polarisationen wahrgenommen[3]):

Tabelle 11.

Belastung der Kupferanode: 6 Milliamp./qcm.
Die Lösung ist an $CuSO_4$ 0,1-n.

Schwefelsäuregehalt der Lösung	Polarisation
0,0948-n.	270 Millivolt
0,341-n.	152 „
0,465-n.	116 „
0,607-n.	77 „
0,832-n.	69 „

[1]) M. Le Blanc, Abh. d. Bunsen-Gesellsch., Nr. 3.

[2]) W. Jäger, Ann. d. Phys. **14**. 726. 1904; vgl. dazu die von A. Eucken, Ztschr. f. phys. Chem. **64**. 562. 1908, für den Fall abgeleitete Gleichung, daß Diffusion und Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig zur Wirkung kommen.

[3]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 858. 1912; vgl. auch die Dissert. von R. Goebel, Dresden 1912.

Die mit steigender Belastung wahrgenommene Erhöhung der Polarisation, die bei jeder Zusammensetzung des Elektrolyten stattfindet, ist aus folgenden Zahlen ersichtlich, welche sich auf eine 0,1-n. $CuSO_4$ und rund 1-n. H_2SO_4-Lösung beziehen.

Tabelle 12.

Änderung der Polarisation einer Kupferanode mit steigender Belastung.

Belastung in Milliamp./qcm	Polarisation in Millivolt
0	0
1	50
2	77
3	120
4	152
5	191
6	270

Ähnlich verhält sich eine Kupferkathode, nur sind hier die Hysteresiserscheinungen weniger ausgeprägt, die Versuche besser reproduzierbar. Bei jeder Stromdichte muß etwa 5 Minuten lang gewartet werden, bis die E.K. der Polarisation konstant wird. Alle Versuche sind bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Tabelle 13.

Belastung der Kupferkathode: 6 Milliamp./qcm.

Die Lösung ist an $CuSO_4$ 1-n.

Schwefelsäuregehalt der Lösung	Polarisation
0,1227-n.	228 Millivolt
0,2251-n.	170 "
0,3711-n.	130 "
0,5614-n.	109 "
0,9932-n.	95 "
1,5610-n.	78 "

Also auch hier nimmt die Polarisation mit steigendem Schwefelsäuregehalt ab. Die Zunahme der Polarisation mit steigender Belastung in einer 1-n. $CuSO_4$ und 0,12-n. H_2SO_4-Lösung zeigen die folgenden Zahlen.

Tabelle 14.

Änderung der Polarisation einer Kupferkathode mit steigender Belastung.

Belastung in Milliamp./qcm	Polarisation in Millivolt
0	0
1	54
2	82
3	115
4	140
5	155
6	195
7	228
8	250
9	272
10	300

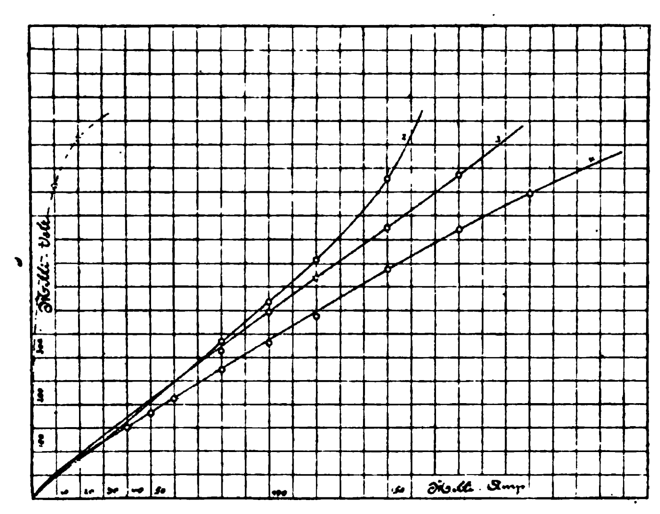
Zeichnet man die Stromspannungskurven in den obigen Fällen auf, so erhält man nahezu gerade verlaufende Linien ähnlich wie die Kurve 3 der Fig. 296, welche sich auf eine an Schwefelsäure $^1/_3$-n. und an $CuSO_4$ $^1/_5$-n. Lösung bezieht. Diese Kurven[1]) zeigen keine Tendenz, nach links umzubiegen und in ein Reststromgebiet überzugehen, wie etwa jene, welche die Spannung der Konzentrationspolarisation als Funktion der Stromdichte darstellen. Den letzterwähnten Gang

[1]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 860. 1912.

zeigt dagegen Kurve 1 und deutet schwach auch Kurve 2 an; die erste bezieht sich auf eine in einer $^1/_{10}$-n. $CuSO_4$- und $^1/_3$-n. H_2SO_4, die zweite in einer $^1/_5$-n. $CuSO_4$- und $^1/_3$-n. H_2SO_4-Lösung polarisierte Kupferanode. Daß im letzterwähnten Falle zumindest teilweise eine Konzentrationspolarisation vorliegt, geht auch daraus hervor, daß die Gestalt der Stromspannungskurve von der Rührgeschwindigkeit abhängt, wogegen sie sich in allen oben erwähnten Fällen, wo nur chemische Polarisationen vorliegen, von der Rührgeschwindigkeit weitgehend unabhängig zeigt.

Durch Zusatz von $^1/_{100}$% Brucinsulfat wird die kathodische Polarisation der $Cu/CuSO_4$-Elektrode von 29 auf 148, die anodische von 14 auf 40 Millivolt erhöht.

Eine besondere kräftige chemische Polarisation (0,5 Volt) zeigt das System $Fe/FeCl_2 + 1$ n.HCl/Fe.



Figur 296.

Das geschilderte Verhalten einer Kupferelektrode zeigen nahezu alle Elektroden; es sind nur drei Fälle bekannt, in welchen mit dem Oszillographen keine chemische Polarisation festgestellt werden konnte, diese sind: die Abscheidung von Blei und Quecksilber aus ihren einfachen Salzen[1]) und die Jodabscheidung aus einer Jodkaliumlösung.[2]) Dieser Sonderstellung kommt keine prinzipielle Bedeutung zu, vielmehr handelt es sich hier um einen so geringen Grad der chemischen Polarisation, welcher mit dem Oszillographen nicht mehr nachgewiesen werden kann. Man braucht nur die einfachen Salze durch organische oder komplexe zu vertauschen, das Bleinitrat z. B. durch Bleiacetat[3]), um die Elektrode in eine beträchtlich chemisch polarisierbare umzuwandeln. Vom praktischen Standpunkte ist die Herstellbarkeit solcher unpolarisierbaren Elektroden wichtig, denn die Untersuchung der Polarisation einer Elektrode wird unter Umständen erleichtert, wenn die andere Elektrode des Systems unpolarisierbar ist.

Bei der Entladung von Ionen finden mehrere Vorgänge statt: Ladungsabgabe, Zerfall des Ionhydrates, das Auftreten der entladenen Metallteilchen in disperser Form, Übergang der dispersen Metallphase in eine kristallinische usw. Hält auch nur einer der Vorgänge mit den übrigen nicht Schritt, verläuft auch nur einer mit meßbarer Geschwindigkeit, so verläuft der betreffende Elektrodenvorgang nicht mehr völlig umkehrbar, sondern die Elektrode erleidet eine Reaktions-

---

[1]) M. Le Blanc, Abh. d. Bunsen-Gesellsch. **2.** 1909.
[2]) E. Brunner, Ztschr. f. phys. Chem. **56.** 321. 1906 und **58.** 1. 1906.
[3]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 87. 1911.

verzögerungspolarisation oder, wie man sie allgemein bezeichnet, eine chemische Polarisation. Bevor wir auf die Frage eingehen, welche Reaktionen es sind, deren Hemmung die chemische Polarisation hervorruft, wollen wir die Frage der Geschwindigkeit elektrolytischer Vorgänge besprechen, dann die Grundtatsachen der verwandten Erscheinung der Passivität, welche gleichfalls auf Reaktionshemmungen beruht; die im darauf folgenden Kapitel behandelten Theorien der Passivität und der chemischen Polarisation zeigen sich in vielen Punkten wesensgleich.

16. Die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen:

Es gelingt, die Geschwindigkeit der Reaktionen vom Typus

$$CuCy_2' \longrightarrow Cu^{\cdot} + 2\,Cy.$$

quantitativ zu ermitteln.[1]) Man bedient sich zu diesem Zwecke der Wechselstromelektrolyse.[2]) Elektrolysiert man eine 4-n. Zyankaliumlösung zwischen Kupferelektroden bei einem Wechsel von 1000 in der Minute, so geht das Kupfer nahezu quantitativ, und zwar als Kuproion, in Lösung; jeder anodische Stromstoß ist erfolgreich und hat das Auflösen einer äquivalenten Kupfermenge zur Folge, jeder kathodische Stromstoß scheidet dagegen eine äquivalente Wasserstoffmenge aus. Die kathodische Abscheidung von Kupfer bleibt aus, weil verschwindend wenig Kuproionen in der Lösung vorhanden sind; die durch die anodischen Stromstöße erzeugten Kuproionen reagieren sehr rasch mit den Zyanionen nach $Cu^{\cdot} + 2\,Cy' \rightleftarrows CuCy_2'$, welcher Vorgang außerordentlich weitgehend von links nach rechts verläuft und auch genügend rasch, um bei der niedrigen Wechselzahl von 1000 die Kuproionen abzufangen, bis der kathodische Stromstoß dem anodischen folgt. Erhöhen wir aber die Wechselzahl, so befindet sich als Ergebnis der Elektrolyse weniger Kupfer in Lösung und es scheidet sich auch weniger Wasserstoff ab. Bei einer Stromdichte von 0,046 Amp./qcm und 38000 Wechseln in der Minute beträgt die anodische Stromausbeute an in Lösung gehendem Kupfer nur noch 33%, hier folgen die Stromstöße schon so schnell, daß die obige Reaktion diesen nicht mehr genügend rasch nachkommt; ein Teil der anodisch gelösten Kuproionen wird, bis es die Cyanionen in eine komplexe Verbindung hineinzwingen, wieder kathodisch abgeschieden. Die Wechselzahl, d. h. die dieser reziproke Zeit eines Wechsels läßt auf die Geschwindigkeit der Reaktion schließen, diese hat während $^1/_{8000}$ Minute noch gar nicht merkbar begonnen, in $^1/_{1000}$ Minute lief sie dagegen praktisch zu Ende.

Auch oszillographische Untersuchungen ermöglichen eine, wenn auch nur orientierende, Ermittlung der Geschwindigkeit der obigen und ähnlicher Reaktionen.[3]) Polarisiert man eine Kupferanode in einer Zyankaliumlösung, so steigt die Kuproionenkonzentration der Anodenumgebung solange, bis vom Strome ebenso viel Kuproionen gebildet werden, wie durch Reaktion mit den Zyanidionen und durch Diffusion verschwinden; dann hört auch das Steigen der Polarisationsspannung auf, die parallel mit der Vergrößerung der Kupferionenkonzentration wächst. Wird die Kupferanode nicht mit einem ununterbrochenen Gleichstrom, sondern mit einem Strom, dessen Amplitude eine Zeitfunktion ist, polarisiert, so wird auch die Polarisationsspannung eine Zeitfunktion; sie verläuft nach dem Stromschluß logarithmisch exponential und nähert sich dabei einem asymptotischen Werte um so

---

[1]) Le Blanc und Schick, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 213. 1903; Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 636. 1903; vgl. auch Le Blanc, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 44. 1905, und A. Löb, Dissert., Karlsruhe 1905, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 79. 1906. Über die Elektrolyse mit Wechselstrom vgl. auch Fichter, Ztschr. f. Elektrochem. **24.** 41. 1918.

[2]) Mit dieser Frage beschäftigt sich auch die Untersuchung von E. Wilson, Chem. News. **92.** 198. 1905; A. Brochet und J. Petit, C. R. **138.** 359, 419, 1059 und 1421. 1904; Bull. Soc. Chim. **31.** 359, 738. 1904; Van Name und Gräfenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 10. 1904; J. C. Gosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **36.** 233; **37.** 733. 1915.

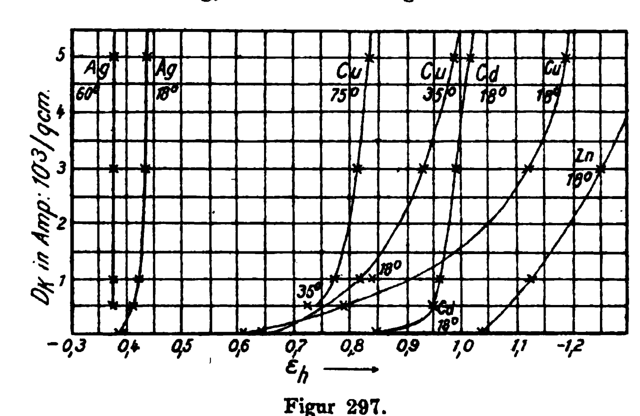
[3]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 734. 1909.

schneller, je größer die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist, auf deren Größe somit diese Annäherungsgeschwindigkeit schließen läßt. So wurde festgestellt, daß in etwa 0,014 Sekunden nach dem Unterbrechen des Stromes sich praktisch alle Kuproionen mit dem Zyanid verbunden haben und daß die Belastung mit 3 Milliamp. 0,0138 Sekunden lang nicht genügt, um den asymptotischen Wert der Polarisationsspannung zu erreichen. Behandelt man eine Silberelektrode anodisch in einer 4-n. KCN-Lösung, so findet man, daß schon 0,007 Sekunden nach Unterbrechung des Stromes die Silberionen so gut wie völlig in $Ag(CN)_2'$ umgewandelt sind und der asymptotische Polarisationswert schon nach 0,005 Sekunden praktisch erreicht wird. Es folgt daraus, daß die Reaktion:

$$Ag^{\cdot} + 2\,(CN)' \rightleftarrows Ag(CN)_2'$$

viel schneller als die entsprechende Kupferreaktion verläuft.

Behandeln wir eine Kupferanode in einer Zyankaliumlösung anodisch, so wird in der Anodenumgebung stets eine Anhäufung von Kuproionen stattfinden, für den Ausgleich der Kuproionenkonzentration zwischen der Elektrodenumgebung und dem Inneren des Elektrolyten werden keine Diffusionsgrößen, wie bei der einfachen Konzentrationspolarisation maßgebend sein, sondern eine Größe ganz anderer Ordnung, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $Cu^{\cdot} + 2\,(CN)' \rightleftarrows Cu(CN)_2'$. Je langsamer die Reaktion verläuft, desto größer wird die Anhäufung der Kuproionen und so auch die Abweichung des Potentials der belasteten Anode vom Potential der unbelasteten, d. h. die anodische chemische Polarisation, sein. Jeder Faktor, der die Geschwindigkeit der obigen Reaktion erhöht, wird die chemische Polarisation verringern; es kommt als solcher in erster Linie die Temperatur in Betracht, deren Einfluß, da die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen durch eine Temperaturerhöhung von 10° rund auf das Dreifache erhöht wird — während die für die Konzentrationspolarisation maßgebende Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit nur etwa 25% ausmacht —, ein sehr bedeutender ist.



Figur 297.

Aus der Fig. 297[1]) sind die Stromdichtepotentialkurven der Kupferabscheidung aus einer 0,1 Mol. CuCy und 0,2 Mol. KCy enthaltenden Lösung bei 18°, 35° und 75° ersichtlich; während bei 18° die Belastung von 3 Milliamp./qcm eine Polarisation von über 0,5 Volt hervorruft, beträgt diese bei 75° nur noch 0,12 Volt. Wesentlich geringer ist die chemische Polarisation einer Silberelektrode in derselben Lösung; sie beträgt bei 18°, bei der oben erwähnten Belastung, nur 0,05 Volt und wird schon bei 60° unmerklich; dieser Befund deckt sich völlig mit der obigen Feststellung, daß die Reaktion $Ag^{\cdot} + 2\,(CN)' \rightleftarrows Ag(CN)_2'$ viel schneller verläuft als die entsprechende Kupferreaktion oder die der Kadmiumionen mit dem Zyanid. Die Vereinigung des Zinkions mit dem Zyanion findet dagegen sehr langsam statt[2]) und im Einklang damit zeigt die Zinkelektrode eine beträchtliche chemische Polarisation.

[1]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 253.
[2]) Le Blanc und Schick, a. a. O., vgl. auch A. Höing, Ztschr. f. Elektrochem. 22. 286. 1916.



Auch aus der Änderung der Kapazität des als Kondensator aufgefaßten Systems Elektrode–Elektrolyt mit der Frequenz des polarisierenden Wechselstroms und aus der Größe der Verschiebung der Phase der Polarisation gegenüber der des polarisierenden Stromes kann man auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen schließen (vgl. dazu Kap. 25).

Wir wollen jetzt unsere Aufmerksamkeit wieder den Stromdichtepotentialkurven der $Cu/CuSO_4$-Elektrode zuwenden; ist die Konzentrationspolarisation praktisch vernachlässigbar, so zeigen die Stromdichtepotentialkurven einen ähnlichen Verlauf wie die der oben erwähnten Elektroden in Zyankaliumlösung. Der Gedanke liegt demnach nahe, auch im Falle einer $CuSO_4$-Lösung anzunehmen, daß die Kupferionen in der unmittelbaren Umgebung einer belasteten Kupferanode in einer anderen Form als in den übrigen Teilen der Lösung vorliegen und daß dieser Übergang eben eine meßbare Zeit in Anspruch nimmt.

Unhydratisierte und hydratisierte Ionen könnten etwa zwei solche verschiedene Formen sein. Diese Erklärung der chemischen Polarisation der $Cu/CuSO_4$-Elektrode ist jedenfalls eine sehr naheliegende, wir werden jedoch weiter unten sehen, daß sie nicht ausreicht, um allen Fällen der chemischen Polarisation gerecht zu werden und daß die Ursache der chemischen Polarisation in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nicht in der elektrolytischen Phase, sondern in der Elektrode zu suchen ist.

Im Falle des Systems $Cu/CuSO_4$ verläuft jedenfalls die chemische Polarisation hervorrufende, verzögerte Reaktion bei 18° schneller als der Vorgang $Cu^{\cdot} + 2\,(CN)' \rightleftarrows CuCN_2'$ und sogar auch als die entsprechende Silberreaktion, denn bei einer Belastung von 3 Milliamp./qcm zeigt dieses System nur eine Polarisation von etwa 13 Millivolt, wogegen das System Ag/KCN noch um 50 Millivolt polarisiert wird.

Insofern die chemische Polarisation auf verzögerter Nachlieferung der abzuscheidenden Ionen beruht, kann sie formell insoweit als eine Konzentrationspolarisation angesehen werden, daß es auch hier zur Ausbildung einer Grenzstromstärke kommen kann. Diese wird bei gleicher Temperatur und gleichem Elektrolyten um so höher liegen, je schwächer die chemische Polarisation des Vorganges ist. Je größer nämlich die Nachlieferungsgeschwindigkeit eines zur Abscheidung gelangenden Ions ist, um so größere zeitliche Abscheidung wird notwendig sein, um eine Konzentration in der stromdurchflossenen Elektrode auf Null herabzusetzen. Die Feststellung dieser Analogie ist insofern von Wichtigkeit, wonach aus ihr gefolgert werden kann, daß die bei der Besprechung der Konzentrationspolarisation bei Anwesenheit mehrerer abscheidbarer Kationen nachgewiesene (s. S. 515), gleichzeitige Abscheidung mehrerer Ionenarten auch im Falle einer chemischen Polarisation erfolgen kann.

Während aber bei der Konzentrationspolarisation der andere Vorgang erst beginnt, wenn die Grenzstromstärke eines Vorganges bereits überschritten ist, können bei der chemischen Polarisation verschiedene Vorgänge gleiche Potentiale beanspruchen. Es schneiden sich z. B. die Stromdichtepotentialkurven der Cu- und der Cd-Abscheidung aus einer Zyankaliumlösung (Fig. 297) bei einer Belastung von 1,4 Milliamp./qcm bei 18°; bei geringerer Belastung genügt für die Kupferabscheidung, bei höherer für die Kadmiumabscheidung ein niedrigeres Potential. Die den gleichen Abszissen zugehörenden Ordinaten der beiden Kurven messen das Verhältnis der Stromdichten, mit denen bei dem gleichen Potential beide Vorgänge nebeneinander verlaufen.[1]) Das Überschneiden der Kurven wird dadurch möglich, daß die Kupferelektrode eine ganz bedeutend größere chemische Polarisation erleidet als die Kadmiumkathode.

---

[1]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 257.

17. Die Erscheinungen der Passivität.

Wir sahen, daß nahezu alle Metalle im stromdurchflossenen Zustande — auch bei Vermeidung einer Konzentrationspolarisation — ein vom stromlosen Zustande abweichendes Potential, eine „chemische Polarisation" zeigen. So wird z. B. bei der anodischen Belastung das Potential der Elektrode edler, d. h. in der üblichen Zählung der Potentialskala positiver; es zeigt z. B. das Potential einer anodisch entsprechend belasteten Cu/1-n. $CuSO_4$-Elektrode einen Wert, der den des Potentials einer unbelasteten Hg/1-n. $Hg(NO_3)_2$-Elektrode erreicht.

Bei noch so starker Belastung ging bei den bisherigen Betrachtungen stets die nach dem Faradayschen Gesetz zu erwartende Kupfermenge in Lösung, wie überhaupt angenommen wurde, daß von den verschiedenen möglichen anodischen Vorgängen stets praktisch allein der stattfindet, dem im stromlosen Zustande das anodische Potential entspricht. Häufig, am auffallendsten bei den Metallen der Eisengruppe, verläuft der anodische Vorgang anders. So z. B. genügt bei einer stärker belasteten Nickelanode die Geschwindigkeit der Entsendung von Nickelionen den Erfordernissen des Stromdurchganges nicht, das Potential der Anode steigt an, erreicht den zur Sauerstoffentwicklung erforderlichen Wert und es tritt, neben der Entsendung von Nickelionen in die Lösung, eine Sauerstoffentwicklung an der Anode ein; die Anode wurde *passiv*.

Ähnlich steigt das Potential der in verdünnter Schwefelsäure anodisch polarisierten Chromelektrode; der am leichtesten stattfindende anodische Vorgang der Entsendung von Chromionen genügt auch hier nicht, um den Durchgang des Stromes allein zu besorgen, nur ermöglicht in diesem Falle den Stromdurchgang nicht etwa eine Sauerstoffentwicklung aus dem Elektrolyten, sondern die Entsendung von sechswertigen $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, die bei einem höheren Potential als die $Cr^{\cdot\cdot}$-Ionenbildung, jedoch bei einem tieferen als die Sauerstoffentwicklung stattfindet, und — was von besonderem Belang ist — mit genügender Geschwindigkeit *verläuft*.

Passiv nennen wir eine Anode, wenn beim Stromdurchgang statt des Übertritts der am leichtesten sich aus der Anode bildenden Ionen andere, höhere Potentiale verlangende Vorgänge stattfinden; am prägnantesten zeigt sich das Eintreten der Passivität, wenn der das höhere Potential fordernde Vorgang mit der Zerlegung des Elektrolyten unter Sauerstoffentwicklung, Chlorentwicklung usw. verbunden ist.

Auch die Konzentrationspolarisation kann zu einer Art Passivität führen; das anodisch gebildete Salz wird, falls seine Konzentration die der Sättigung überschreitet, auskristallisieren und dabei die Anode mit einer Deckschicht überziehen. Je unlöslicher das betreffende Salz ist, desto leichter wird dieser Vorgang eintreten, das schwerlösliche Bleisulfat wird z. B. schon bei einer kleinen Stromdichte eine Deckschicht an der Bleianode bilden. Diese Deckschichten sind mehr oder minder porös, die Gesamtfläche ihrer Poren, durch die allein die Stromleitung erfolgen kann, ist im Verhältnis zur Oberfläche der Bleianode jedenfalls eine geringe, somit bedeutet das Fortschreiten der Deckschichtenbildung eine stetige Vergrößerung der Stromdichte, die ihrerseits eine Steigerung des Anodenpotentials bewirkt; jetzt werden neben den zweiwertigen Ionen schon vierwertige, das höhere Potential erfordernde Bleiionen in Lösung gehen. Diese Art der Passivität, welche durch Ausbildung einer Deckschicht an der Anode hervorgerufen wird, bezeichnet man als *mechanische Passivität* im Gegensatze zur bereits erwähnten *chemischen Passivität*, die als Folgeerscheinung einer chemischen Polarisation auftritt.

18. Die chemische Passivität.

Das typische Verhalten einer chemisch passivierten Anode zeigt ein anodisch in 1-n. H_2SO_4 polarisierter, anfangs aktiver Nickeldraht. Mit steigender, von

außen angelegter Spannung steigt das Potential der Anode und auch die Stärke des durch das System fließenden Stromes, wie aus den Zahlen der Tab. 15 ersichtlich[1]), die sich auf eine Nickeloberfläche von 0,06 qcm in n. H_2SO_4 und auf Zimmertemperatur beziehen. Sobald die von außen angelegte Spannung 0,7 Volt erreicht hat, steigt das Anodenpotential plötzlich um über 0,8 Volt an und gleichzeitig sinkt die Stromstärke auf weniger als $^1/_{500}$ ihres früheren Wertes.

Tabelle 15.

Angelegte Spannung	Zeit in Minuten	Polarisationsstrom in Amp. 10^{-6}	Potential der Nickelanode in Volt
—	—	—	- 0,070
0,2	2	480	+ 0,244
0,3	4	750	+ 0,260
0,4	6	1350	+ 0,290
0,5	8	3800	+ 0,326
0,6	10	7200	+ 0,376
0,7	11	13	—
—	12	6	+ 1,225
0,6	14	3	+ 1,142
0,4	18	1,5	+ 0,960
0,08	34	0,07	+ 0,666
0,01	44	0,04	+ 0,612
offen	55	—	- 0,100

Aus den erreichten Werten des Anodenpotentials folgt, daß sich jetzt die Anode nebst Aussendung von Ionen mit Sauerstoff beladen haben muß, und wenn man die polarisierende Spannung erhöht, tritt in der Tat eine kräftige Sauerstoffentwicklung ein. Geht man statt dessen mit der von außen angelegten E.K. zurück, so sinken Stromstärke und Anodenspannung, sie nehmen dabei jedoch nicht die bei der entsprechend steigend angelegten E.K. erreichten Werte an, sondern der Abfall erfolgt wesentlich langsamer und erst einige Minuten nach Unterbrechung des Stromes stellt sich der ursprüngliche Ausgangswert des Nickelpotentials ein. Der durch anodische Polarisierung hervorgerufene passive Zustand des Nickels ist also durch eine Veränderung desselben bedingt, welche nur allmählich wieder verschwindet, wenn die sie erzeugende Polarisierung vermindert wird. Die Polarisation zeigt eine Art Hysteresis.

Das Eintreten der Passivität ist nicht gleichbedeutend mit dem völligen Aufhören des im aktiven Zustand herrschenden Anodenvorganges. Der Minimalstrom, der sich an einer unter konstanten Bedingungen anodisch polarisierten passiven Elektrode einstellt, wenn die Polarisationsspannung nicht ausreicht, um eine lebhaftere Bildung von Sauerstoff zu bewirken, hat immer einen merklichen Wert, der beträchtlich über dem des Reststroms bleibt, der sich an einer Platinelektrode von gleicher Oberfläche unter denselben Bedingungen ausbildet. So zeigte sich z. B. an einer rotierenden Platinelektrode bei 18° in 0,1-n. H_2SO_4 ein Reststrom von $0{,}016 \cdot 10^{-6}$ Amp., während der niedrigste Minimalstrom, der an einer Eisenelektrode unter denselben Versuchsbedingungen beobachtet wurde, $0.87 \cdot 10^{-6}$ Amp. betrug.[2]) Es vollziehen sich also an den passiven Elektroden dauernd irgendwelche Vorgänge, die über diejenigen, welche den Reststrom bedingen: Diffusion von Sauerstoff aus der Elektrode heraus oder auch Herandiffundieren depolarisierend wirkender Stoffe, hinausgehen. Die einzig mögliche Annahme zur Erklärung dieser Erscheinung ist die, daß das Elektrodenmetall selbst depolarisierend wirkt, daß immer noch eine, wenn auch gegenüber dem

[1]) C. FREDENHAGEN, Ztschr. f. phys. Chem. **63.** 32. 1908.
[2]) FR. FLADE, Ztschr. f. phys. Chem. **76.** 518. 1911.



aktiven Zustand stark verminderte Angreifbarkeit besteht. Der ursprüngliche Anodenvorgang, die Entsendung von Nickelionen z. B., hat im passiven Zustande nicht völlig aufgehört, sie erfolgt nur außerordentlich langsam.

Die durch anodische Polarisierung bewirkte Passivität ist ein ausgesprochenes Zeitphänomen. Die bei einem bestimmten Potential unter gegebenen äußeren Bedingungen an Nickelanoden schließlich sich einstellenden Stromstärken sind nicht genau reproduzierbar, ebensowenig die Zeiten, die bis zum Eintritt der Stromkonstanz verfließen oder das Potential, bei dem Passivität eintritt. Letzteres liegt etwas positiver und wird von höheren Stromstärken erzeugt, wenn man die vorausgehenden niedrigeren Potentiale schnell durchläuft, als wenn dies langsam geschieht.

Temperaturerhöhung erschwert das Eintreten des passiven Zustandes, erhöht die Stromdichte, bei welcher die Passivität eintritt, und erleichtert das Wiedereintreten der Aktivität. So zeigt eine in 0,1-n. H_2SO_4 tauchende, einigermaßen in einem stationären Zustande befindliche Nickelelektrode folgende Abhängigkeit des Potentials und der Stromstärke von der Temperatur.

Tabelle 16.

Zeit in Minuten	Temperatur	Stromstärke in Amp. 10^{-4}	Potential der Nickelanode in Volt
0	16,5°	0,414	1,435
6	16,5	0,413	1,435
14	5,0	0,159	1,448
20	5,0	0,183	1,448
26	16,8	0,456	1,436
30	30,0	0,990	1,411
35	29,5	0,978	1,410
40	40,0	1,53	1,386
45	40,0	1,50	1,386
50	50,0	1,98	1,364
55	50,0	2,01	1,363
65	60,0	2,58	1,335
70	60,0	2,64	1,334
73	70,0	3,42	1,299

Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur auf 80° steigt die Stromstärke unaufhaltsam bis auf $32 \cdot 10^{-4}$ Amp. Die Elektrode ist aktiv geworden.[1])

Von der Temperatur stark abhängig zeigt sich auch der Umschlagspunkt, worunter man jenen Punkt der Potentialkurve versteht, an dem ein plötzliches Aktivwerden einer passiven Elektrode eintritt. Während eine sich selbst überlassene passive Eisenelektrode bei 15° in eine aktive umschlägt, sobald ihr Potential $\varepsilon_H = 0{,}50$ Volt erreicht hat, erfolgt dies bei einer $-2°$igen Elektrode erst, wenn das Potential bis 0,45 Volt gesunken ist und bei 25° wieder so schnell, daß eine sichere Beobachtung des eventuell vorhandenen Umschlagspunktes überhaupt nicht möglich ist.

Auch die Gegenwart der Wasserstoffionen im Elektrolyten wirkt der Passivität entgegen: Während eine Nickelanode z. B. in 1,5%iger Na_2SO_4-Lösung bei 0,005 Amp./qcm mit einer Stromausbeute von nur 3% sich löst, ist sie in 1-n. H_2SO_4 auch bei der vierfachen Stromdichte noch quantitativ und erst bei deren 16fachem Betrage zu 4,5% der Stromausbeute löslich.[2])

Der „Umschlagspunkt" wird gleichfalls durch steigende Säurekonzentration erhöht, d. h. der Übertritt in den aktiven Zustand wird durch das Vorhandensein

[1]) Fr. Flade, Ztschr. f. phys. Chem. 76. 541. 1911.

[2]) M. Le Blanc und M. G. Levi, Boltzmann-Festschrift S. 183, 1914, und Ztschr. f. Elektrochem. 11. 9. 1905; Byers, Journ. Amer. Chem. Soc. 30. 1718. 1908; vgl. dagegen Fredenhagen, a. a. O. S. 36.

von Wasserstoffionen erleichtert, wie es im Falle von Eisenelektroden die folgenden Zahlen zeigen[1]):

Elektrolyt	Umschlagspunkt
0,1-n. K_2SO_4	ε_H = + 0,37 Volt
0,01-n. H_2SO_4	0,44
0,05-n. „	0,47
0,1-n. „	0,50
0,5-n. „	0,55
1,0-n. „	0,55
2,0-n. „	0,57
10,0-n. „	0,61

Es zeigt sich dagegen der Umschlagspunkt von der Gegenwart von Ferroionen weitgehend unabhängig.

Den bezüglich der Größe der chemischen Polarisation festgestellten Einfluß von Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration (s. S. 522) finden wir im Falle der Passivität notgedrungen wieder, da ja dies eine Folgeerscheinung der chemischen Polarisation ist. Dasselbe bezieht sich auch auf den Einfluß der im Elektrolyten vorhandenen Anionen.

Der Eintritt der Passivität wird am meisten von den Hydroxylionen erleichtert, in Alkalilauge hört die Aussendung von Nickelionen völlig auf, so daß man Nickelanoden im alkalischen Knallgascoulometer verwenden kann. Auch oxydierende Anionen, wie Nitrat, Chromat, Chlorat sind für den Eintritt der Passivierung günstig. Azetat nimmt eine Mittelstellung zwischen Perchlorat und Sulfat ein.[2])

Um der Passivierung entgegenzuwirken, setzt man dem Elektrolyten Halogenionen zu. Schon ein geringer Zusatz von Salzsäure zur Schwefelsäure erhöht die zum Eintritt der Passivität erforderliche Stromdichte und eine Nickelelektrode verhält sich in 1-n. HCl bei 18° polarisiert vollkommen aktiv. In der folgenden Tabelle ist die Stromausbeute der anodischen Bildung von Nickelionen bei Zimmertemperatur und bei 1° mit und ohne Zusatz von Natriumchlorid zusammengestellt, es sind ferner die Stromstärke (i), die Klemmenspannung zwischen der Nickelanode und einer $Cu/CuSO_4$-Kathode (e) und der Zustand der Anode angeführt, *a* bedeutet, daß die Anode aktiv ist, d. h. daß ihr Potential unterhalb des Umschlagspunktes liegt, *p*, daß sie sich im passiven Zustand befindet.

Tabelle 17.

1. Zimmertemperatur.

H_2SO_4	NaCl	i	e	Gewichtsabnahme Milligramm Ni		Strom-ausbeute in %	Aktiv (*a*) passiv (*p*)
				ber.	gef.		
1,0	—	0,12	0,34	133	138	100	*a*
1,0	—	0,16	1,9	130	5	4	*p*
0,5	—	0,10	1,85	108	10	9	*p*
0,5	—	0,20	2,2	127	0	0	*p*
0,5	0,005	0,12	0,55	145	147	100	*a*
0,5	0,005	0,17	0,8	118	16	13,5	*p*
0,5	0,01	0,175	0,7	148	134	80	*a*
0,5	0,01	0,20	2,3	140	14	10	*p*
0,5	0,02	0,18	1,0	121	123	100	*a*
0,5	0,02	0,20	2,3	152	12	8	*p*
0,1	0,01	0,14	1,9	139	141	100	*a*
0,1	0,01	0,17	2,5	161	157	100	*a*

[1]) Fr. Flade, a. a. O. S. 555, vgl. auch G. C. Schmidt, Chem. News **109**. 39. 1914.
[2]) P. Schoch, Chem. News **109**. 88. 1914.

2. 1° C.

0,1	0,01	0,04	2,7	61	12	20	*p* (?)
0,1	0,01	0,12	4,7	125	0	0	*p*
0,5	0,02	0,12	0,7	148	152	100	*a*
0,5	0,02	0,17	2,3	112	7	6	*p*
0,5	0,02	0,22	2,6	146	11	7,5	*p*
0,5	0,04	0,17	0,85	52	48	1000	*a*

Während nur 4% des Stromes zur Bildung von Nickelionen verbraucht werden und die übrigen 96% zur Sauerstoffentwicklung dienen, falls die passive Anode in reine 1-n. H_2SO_4 taucht, genügt der Zusatz von 0,005 mol. NaCl zur Schwefelsäure, um die Stromausbeute der Nickelauflösung um mehr als das Dreifache zu erhöhen.[1])

Die starke passivierende Wirkung der Alkalilauge wird durch Chlorzusatz gleichfalls abgestumpft, ja sogar, im Falle einer 0,15%igen KOH-Lösung, der 1,35% NaCl zugesetzt sind, bei einer Belastung der Nickelanode mit 0,005 Amp./qcm gänzlich aufgehoben. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, im Knallgascoulometer eine völlig chlorfreie Alkalilauge zu verwenden.

Der Zusatz von Reduktionsmitteln zum Elektrolyten vermag zwar das Passivwerden nicht völlig zu verhindern, doch deutlich zu erschweren, so wird eine Nickelanode schwerer passiviert, wenn man dem Elektrolyten ein Chromosalz hinzufügt.[2])

Der Passivierung kann ferner durch gleichzeitige Anwendung eines Wechselstromes entgegengewirkt werden. Man kann z. B. Platin, das seine Unlöslichkeit in Sauerstoffsäuren seinem passiven Zustande verdankt, anodisch in Schwefelsäure nicht unbeträchtlich auflösen, wenn man ihm eine Platinkathode gegenüberstellt und durch das System außer dem Gleichstrom einen schnell wechselnden Wechselstrom hindurchschickt. Durch die kathodischen Stromstöße des Wechselstroms wird die chemische Polarisation der Anode teilweise aufgehoben und es kann sich so beträchtlich mehr Platin auflösen als bei einer einfachen Gleichstrompolarisation.[3]) Die gleichzeitige Anwendung des Wechselstroms zwecks Eliminierung der Passivität findet auch bei der technischen Goldraffination Anwendung.[4])

Die Passivierung wird auch durch die Anwendung eines Magnetfeldes erschwert[5]), bei einer Feldstärke von 5000 Gauss kann eine Eisenanode mit der doppelten Stromdichte belastet werden als außerhalb des Magnetfeldes, ohne passiviert zu werden; bei einer Feldstärke von 15000 Gauss verträgt sie sogar eine dreifache Belastung. Auch die Passivierung des Nickels wird, obzwar in geringerem Maße, vom Magnetfeld beeinflußt.[6]) In beiden Fällen rührt der Effekt zumindest teilweise von der Rührung her[7]), welche das Magnetfeld im Elektrolyten hervorruft und die den Eintritt des passiven Zustandes erschwert; im Falle sehr kräftiger Rührung tritt die Passivität erst bei einer fünffachen Belastung der Anode ein.

Die Beobachtung[8]), wonach die Passivität, welche Eisen in konzentrierter Salpetersäure erlangt, durch ein Magnetfeld aufgehoben wird, haben neuere Unter-

---

[1]) O. Sackur, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 607. 1908.

[2]) Russo, Gazz. Chim. ital. **40.** II. 491, 508; **41.** II. 101. 1911.

[3]) M. Margules, Wied. Ann. **65.** 629; **66.** 540. 1898; R. Ruer, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 235. 1903; **11.** 661. 1905; Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 81. 1903.

[4]) Wohlwill, Metallurg. and Chem. Engin. **8.** 82. 1910.

[5]) H. G. Byers, J. Amer. Chem. Soc. **30.** 1718. 1908; Byers und Mac Darrin, Journ. Amer. Chem. Soc. **32.** 750. 1910.

[6]) Byers und Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **33.** 1757. 1911.

[7]) H. G. Byers, Journ. Amer. Chem. Soc. **35.** 759. 1913; Byers und Langdon, Journ. Amer. Chem. Soc. **36.** 2004. 1914; **38.** 362. 1916. Über das Rühren von Elektrolyten mit Hilfe eines Magnetfeldes vgl. Hurnuzescu (Elec. Rev. **42.** 322); Ashrcoft, Electrochem. Met. Rev. **4.** 145; Frary, Journ. Amer. Chem. Soc. **29.** 1592. 1907; eine Erklärung dieses Effektes versuchten Drude, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 65. 229; **9.** 666; ferner Urbasch, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 114. 527.

[8]) Nichols und Franklin, Amer. Journ. of Sc. (3) **31.** 272. 1886; **34.** 419. 1887; **35.** 290. 1888.

suchungen[1]) nicht bestätigt. Daß sich aus einer Kupfersulfatlösung auf einen Eisenstab im Magnetfeld weniger Kupfer abscheidet als wenn kein solches vorhanden ist[2]), konnte zwar wiederholt bestätigt werden; diese Erscheinung wird jedoch auf eine starke Anreicherung des gebildeten Eisensulfats in der Nähe der magnetisierten Eisenfläche, infolge deren Anziehung, zurückgeführt[3]) und findet somit eine ähnliche Erklärung wie die Beeinflussung der Passivität im Magnetfeld.

Während die Passivierung von Nickel stets zur Bildung einer praktisch unlöslichen Anode führt, bilden andere Metalle, wie das Chrom, trotzdem sie leicht passiv werden, wenigstens in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in einer Alkalisalzlösung oder Alkalilauge keine unlöslichen Anoden. Eine belastete Chromanode wird dadurch passiv, daß sie nicht genügend schnell Chromionen in Lösung senden kann, die Entsendung von $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen jedoch, welche eintritt, sobald das Potential + 0,62 Volt erreicht hat, geschieht mit genügender Geschwindigkeit, um den Stromdurchgang auch bei hoher Belastung zu ermöglichen. Diese sechswertigen Ionen sind nur in verschwindend kleiner Konzentration beständig, sie reagieren nach der Formel $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 8OH' \rightleftarrows CrO_4'' + 4H_2O$ und veranlassen die Bildung von Chromsäure. Dieses Verhalten des Chroms ist dadurch bedingt, daß die Entladung des Sauerstoffs wie des Chlors bei einem höheren Potential als + 0,62 Volt, dem Potential der Chromatbildung, erfolgt.

Wir können auch das passive Chrom unlöslich machen sobald wir dem Elektrolyten ein Anion zusetzen, das, wie z. B. das Jod, bei einem niedrigeren Potential als + 0,62 Volt entladen wird; es scheidet sich dann beim Stromdurchgang an der Anode praktisch ausschließlich Jod ab und die Anode wird unangreifbar. Aus dem Verhalten einer Chromanode in anderen als Jodidlösungen geht klar hervor, daß der Eintritt der Passivität nicht unbedingt daran gebunden ist, daß die Anode unlöslich wird, immerhin erscheint die passivierte Anode in den meisten Fällen praktisch als unangreifbar.

Das Passivieren von Metallen kann auch anders als durch anodische Polarisation bewirkt werden, durch Eintauchen in oxydierende Säuren, wie Salpetersäure[4]), Chromsäure u. dgl. Der Vorgang, der beim Eintauchen eines Metalles in eine Säure stattfindet, kann formell als eine Art Elektrolyse betrachtet werden, bei der die Aufnahme und Abgabe der positiven Ladungen nicht durch Vermittlung der durch den äußeren Stromkreis fließenden negativen Elektronen, wie bei der Elektrolyse, stattfindet, sondern die Wasserstoffionen der Säure ihre positive Ladung unmittelbar den Atomen des Metalls, z. B. denen des eingetauchten Zinks, abgeben. Die dabei herrschende „Stromdichte", die dem elektrochemischen Äquivalent der in der Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffmenge gleich ist und als solche bestimmt werden kann, erreicht, wenn die Säure nicht stark verdünnt ist, einen sehr beträchtlichen Wert. Eine Eisenfläche, auf die wir konzentrierte Salpetersäure einwirken lassen, wird im Augenblick ihres Eintauchens mit einer sehr großen „Stromdichte" im obigen Sinne belastet, erleidet sofort eine sehr kräftige chemische Polarisation und wird passiv. Die gleichzeitige kathodische Polarisation, welche der mit gleicher Stromdichte abgeschiedene Wasserstoff hervorrufen würde, kommt infolge der starken oxydierenden Wirkung der Salpetersäure nicht zur Geltung.

---

[1]) Byers und Langdon, Journ. Amer. Chem. Soc. **35.** 766. 1913.

[2]) Remsen, Amer. Chem. Journ. **3.** 157. 1881; **6.** 251. 1885; Rowland und Bell, Amer. Journ. of Sc. (3) **36.** 39. 1888.

[3]) Rathert, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 145. 1914.

[4]) Herschel, Ann. Chim. Phys. (2) **54.** 87. 1833; Schönbein, Pogg. Ann. **37.** 390, 590. 1836; Mousson, Pogg. Ann. **39.** 330. 1836; Faraday, Phil. Mag. (3) **9.** 53, 122. 1836; Noad, Phil. Mag. (3) **10.** 276. 1837; Herschel, Phil. Mag. (3) **11.** 329. 1837; Renard, C. R. **79.** 159. 508. 1874; de Regnon, C. R. **79.** 299. 1874; Varenne, C. R. **89.** 784. 1879; **90.** 998. 1880; Nichols, Amer. Journ. Sc. (3) **31.** 272. 1886; Nichols und Franklin, Amer. Journ. Sc. (3) **34.** 419. 1889; Belck, Diss. Halle a. S. 1888; Gautier und Charpy, C. R. **112.** 1451. 1891; Andrews, Proc. Roy. Soc. **49.** 120. 1891.

Wie groß die beim unmittelbaren Ladungsaustausch auftretenden „Stromdichten" sind, geht aus folgendem Versuch hervor: Eine Kadmiumfläche von 1 qcm fällt beim Eintauchen in eine $^1/_{10}$-n. Bleinitratlösung, die auch an $Cd(NO_3)_2$ $^1/_{10}$-n. ist und die mit einem indifferenten Gasstrom gerührt wird, in einer Minute rund 3 mg Blei aus; während derselben Zeit würde 1 Amp. rund 30mal soviel Blei ausgefällt haben, die obige „Stromdichte" beträgt demnach $^1/_{15}$ Amp./qcm.[1]) Eine noch erheblichere „Stromdichte" ist im Augenblick des Eintauchens von aktivem Eisen in konzentrierte Salpetersäure zu erwarten, denn diese Stromdichte wird in erster Linie von der Differenz der Zersetzungsspannung des Bleis und Kadmiums, bzw. des Wasserstoffs und Eisens bestimmt, die im ersten Falle kaum 0,3, im zweiten über 0,4 Volt beträgt.

Bei der Auflösung der verschiedensten Metalle in Säuren, ja sogar bei der des Zinks, werden Verzögerungserscheinungen wahrgenommen, zu deren Erklärung angenommen wird[2]), daß sich das gewöhnliche Zink in passivem Zustande befindet und die unter gewissen Bedingungen wahrgenommene größere Lösungsgeschwindigkeit eine Folge der Aktivierung des Metalles ist.

Die Erscheinung der chemischen Passivität zeigen am ausgeprägtesten Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom, auch Mangan; die Platinmetalle, insbesondere ihr Hauptvertreter und Gold sind auch zur Annahme des passiven Zustandes geneigt, welcher auch bei Vanadium, Niob, Tantal, Wolfram und Molybdän beobachtet worden ist. Es erscheint wahrscheinlich, daß alle Metalle, welche sich chemisch polarisierbar zeigen, also fast sämtliche, unter entsprechenden Bedingungen sich in den passiven Zustand werden überführen lassen. Näheres über die Passivität der einzelnen Metalle befindet sich bei der Besprechung des anodischen Verhaltens der betreffenden Elemente.

19. Die mechanische Passivität.

Die chemische Passivierung hat keine Änderung des optischen Verhaltens der Metalloberfläche zur Folge, Eisen zeigt im aktiven und passiven Zustand dasselbe Reflexionsvermögen[3]), ist von keiner Deckschicht — wenigstens von keiner, deren Dicke den doppelten Durchmesser eines Moleküls erreichen würde — umkleidet; anders die mechanisch passivierte Oberfläche; je nachdem, ob die hier stets vorhandene Deckschicht porös oder sperrend ist, zeigt das Verhalten der Anode in seiner Gesamterscheinung das bereits geschilderte Verhalten passivierter Elektroden oder aber eine Art Passivität höherer Ordnung, eine Sperrfähigkeit, die von so hohem Grade sein kann, daß eine Potentialdifferenz von sogar 1000 Volt zwischen Anode und Elektrolyt bestehen kann.

Bei der einfachen mechanischen Passivität sind die aus schwerlöslichen Materialien bestehenden Deckschichten meistens weitgehend porös. Die Struktur der Deckschicht ändert sich während des Stromdurchganges ununterbrochen, schwache Stellen des Gewebes werden durchbrochen, freie Poren zugestopft[4]); ist der Niederschlag kristallinisch, so wachsen größere Kristalle auf Kosten der kleinen, ist er kolloid, dann trachtet er seine Oberfläche zu verkleinern, wodurch die Struktur der Deckschicht gleichfalls geändert wird. Polarisieren wir z. B. eine Bleianode in Schwefelsäure, so werden wir bald das Auftreten einer Bleisulfatschicht an der Anodenoberfläche wahrnehmen; haben wir ursprünglich mit 10 Milliamp./qcm polarisiert, so findet jetzt die Elektrolyse mit der zehnfachen, hundertfachen usw. Stromdichte statt, je nachdem, wie porös die Deckschicht, wie groß die Gesamtoberfläche der Poren ist, durch welche der Stromdurchgang stattfindet. Mit der

[1]) Nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers.
[2]) Centnerszwer und Sachs, Ztschr. f. phys. Chem. 87. 692. 1914.
[3]) W. Müller und J. Koenigsberger, Ztschr. f. Elektrochem. 13. 659. 1907; 15. 742. 1909.
[4]) F. Haber und F. Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 62. 1906.

Steigerung der Stromdichte geht die des Anodenpotentials Hand in Hand; bei diesem hohen Potential wird das Blei teilweise vierwertige Plumbiionen in Lösung senden und somit im Sinne unserer früheren Darlegungen in einen passiven Zustand gelangen, welcher mit dem Zustand des chemisch passivierten Chroms verglichen werden könnte, das jedoch, wie wir sahen, passiv wird, ohne dabei unangreifbar zu werden. Wir können aber auch erreichen, daß die Bleianode unlöslich wird, daß sie in den prägnant passiven Zustand gerät; wir wählen zu diesem Zwecke eine Schwefelsäure, deren spezifisches Gewicht mindestens 1,7 beträgt. In dieser bleibt das entstehende Plumbisulfat, $Pb(SO_4)_2$ gelöst[1]), hydrolysiert jedoch sehr weitgehend: $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4$ und erzeugt dabei das unlösliche PbO_2, dieses überzieht jetzt die Anode, verstopft die frei gebliebenen Poren des Bleisulfatüberzuges wie auch allmählich die gesamte Deckschicht; da es leitend ist, wird der Stromdurchgang dadurch nicht unterbrochen, ja sogar die Stromdichte kaum beeinflußt, verhindert wird dagegen das darunter liegende Metall im Aussenden von Ionen; so wird jetzt der einzig mögliche Elektrodenvorgang die Abscheidung von Sauerstoff aus dem Elektrolyten sein, ein Vorgang, der an unpolarisierten Bleianoden am schwierigsten, d. h. praktisch überhaupt nicht, stattfinden würde.

Sehr häufig wird mechanische Passivität bei der Polarisierung von Anoden in Natronlauge wahrgenommen[2]), da die meisten Hydroxyde in Wasser schwer löslich sind; sogar die bei kleiner Stromdichte löslichen Kupfer-, Zink-, Zinn- und Thalliumanoden werden bei starker Belastung oder bei Verwendung verdünnter Alkalilauge, welche die gebildeten Hydroxyde nicht mehr aufzulösen vermag, passiv.

Der bei der Elektrolyse geschmolzener Salze häufig beobachtete sogenannte „Anodeneffekt“ bedarf noch in diesem Zusammenhange der Erwähnung. Dieser besteht darin, daß das Entweichen von Gasblasen plötzlich aufhört, die ganze eingetauchte Oberfläche sich mit einem Kranz leuchtender Pünktchen überzieht und die Spannung beträchtlich ansteigt. Es handelt sich um eine Art LEIDENFROSTsches Phänomen.[3])

20. Die Sperrfähigkeit mechanisch passivierter Anoden.[4])

Während der Spannungsabfall an der Anode in diesen und ähnlichen Fällen von der Größenordnung von etwa 1 Volt ist, bilden sich in anderen Fällen, wie bei der anodischen Behandlung von Aluminium, Magnesium, Wismut, Zink, Kadmium, Tantal, Niob usw. so massive Deckschichten, daß unter Umständen ein anodischer Spannungsabfall von Hunderten von Volt überwunden werden muß, um eine der Stromdichte von wenigen Milliamp./qcm entsprechende Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyten zu senden. Von den massiven Deckschichten verlangen diejenigen ein besonderes Interesse, welche eine Sperrwirkung hervorzurufen befähigt sind. Die Sperrfähigkeit einer Anode wird dadurch gekennzeichnet, daß an dieser beim Stromdurchgang eine von Funkendurchgang begleitete, konstante Höchstspannung beobachtet wird.

---

[1]) K. ELBS und F. FISCHER, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 343. 1900; K. ELBS und R. NÜBLING, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 776. 1903.

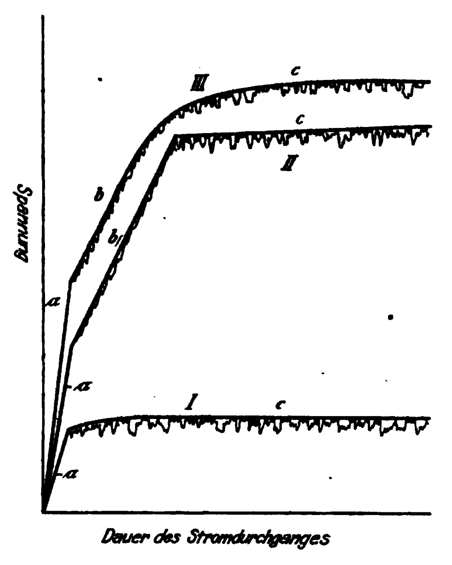
[2]) G. SCHLEICHER, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 554. 1911; F. FOERSTER und DOLCH, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 599. 1910; A. COEHN und C. L. JACOBSEN, Ztschr. f. anorg. Chem. **55.** 335. 1907.

[3]) Vgl. G. OESTERHELD und E. BRUNNER, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 38. 1916; vgl. auch V. CZEPINSKI, Ztschr. f. anorg. Chem. **19.** 245. 1899; R. LORENZ, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 287. 1900; K. ARNDT und K. WILLNER, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **40.** 3025. 1907; A. KAILAN, Ztschr. f. anorg. Chem. **68.** 141. 1910.

[4]) G. SCHULZE, Ann. d. Phys. **21.** 929; **22.** 543; **23.** 226; **24.** 43. 1907; **25.** 775; **26.** 372. 1908; **28.** 787. 1909; **34.** 657. 1911; **41.** 593. 1913; **44.** 1106. 1914; Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 326. 1912; **20.** 307, 592. 1914; vgl. auch S. B. CHARTERS, Journ. Phys. Chem. **9.** 110. 1905; G. BABOROWSKY, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 465. 1905, und die ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand von BUTT, Lieb. Ann. **102.** 269. 1857.

Besonders einfach und übersichtlich zeigt das Tantal die Erscheinung d r Sperrwirkung in allen Elektrolyten bis auf Flußsäurelösung. Belastet man eine Tantalanode mit einigen Milliamp./qcm in verdünnter Säure- oder Alkalilösung, so steigt zuerst die Spannung stark an, wie es der Teil a der Fig. 298 anzeigt.

Von einem bestimmten, von den Versuchsbedingungen abhängigen Punkte an (Abschnitt b) wird der Spannungsanstieg langsamer erfolgen, gleichzeitig werden kleine, unregelmäßige Schwankungen und das Auftreten eines schwachen Leuchtens beobachtet. Das für die Sperrwirkung charakteristische Leuchten wird von 100 Volt an auch dem nicht ausgeruhten Auge wahrnehmbar und bei noch höheren Spannungen sogar bei Tageslicht sichtbar, während gleichzeitig feine Strahlen von Gasblasen aus der Anode hervorbrechen. Im darauf folgenden Gebiete hören die vielen Fünkchen auf, es bricht nur ein, doch kräftiger und geräuschvoller, Funke hervor und es wird eine stark vermehrte Spannungsschwankung beobachtet; damit wird ein stationärer Zustand erreicht, weder die Spannung noch deren Schwankungen steigen weiter an (Abschnitt c).



Figur 298.

Erhöhte Temperatur verlängert, gesteigerte Stromdichte verkürzt die Zeit, in der die Funkenspannung erreicht wird; man bekommt je nach der Wahl dieser und der Konzentration der freien Ionen des Elektrolyten, mit der die Funkenspannung umgekehrt proportional ist, die verschiedenen Kurven der Fig. 298.

Die höchste Funkenspannung, die an Tantalanoden beobachtet wurde, beträgt 1000 Volt; daß eine so hohe Spannung erreicht werden kann, hängt mit der weitgehenden Unlöslichkeit des Tantals und seines Oxyds in verdünnten Suären und Alkalien zusammen, denn Aluminiumanoden, die im Elektrolyten etwas löslich sind, weisen keine so hohen Funkenspannungen auf; diese wird vielmehr um so kleiner, je geringer die chemische Widerstandsfähigkeit der Anode gegenüber dem Elektrolyten ist; in rauchender Schwefelsäure z. B., in welcher Aluminium unlöslich ist, zeigt es quantitativ das oben geschilderte Verhalten von Tantalanoden. Man kann durch entsprechende Wahl des Elektrolyten die Sperrwirkung der Anode beliebig abstufen und auch jedem Metall eine Sperrfähigkeit erteilen.

Auch Lumineszenzerscheinungen wurden infolge der Bildung von unlöslichen Überzügen beobachtet, welche namentlich bei der Elektrolyse von Haloïdsalzen an Anoden aus Quecksilber, Zinn, Kadmium, Kupfer und Blei entstehen.[1])

21. Die Theorie der Sperrwirkung.[2])

Eine Aluminiumfläche überzieht sich schon an feuchter Luft mit einer Haut von Aluminiumhydroxyd, taucht man sie als Anode in einen Elektrolyten, so bedarf es, wenn die Haut äußerst dünn ist, nur einer verhältnismäßig geringen Spannung, um Anionen an ihr zum Entladen zu bringen. Der dabei abgeschiedene Sauerstoff wird teilweise als feine Gashaut an der Grenzfläche festgehalten, teilweise durch das Metall gebunden werden. Auch andere abgeschiedene Anionen

[1]) W. D. Bancroft und H. B. Weiser, Journ. Phys. Chem. **18.** 762. 1916.
[2]) G. Schulze, Ann. d. Phys. **41.** 593. 1913.



dürften ein ähnliches Verhalten aufweisen. In allen diesen Fällen wird die Dicke der Deckschicht zunehmen und die festgehaltene Sauerstoffhaut stärker werden, parallel damit findet eine Zunahme der Anodenspannung statt, wenn man die Stromstärke konstant hält und der geschilderte Vorgang schreitet weiter fort; es findet jetzt der Vorgang statt, dem in der Fig. 298 der Abschnitt a entspricht. Nachdem die Spannung einen entsprechenden hohen Wert erreicht hat, spalten die an die Gashaut ankommenden Anionen zum Teil negative Elektronen ab — ein solcher Vorgang wird durchaus erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Dicke der wirksamen Schicht jetzt etwa 10^{-5} bis 10^{-6} cm, der Spannungsgradient also etwa 10^8 Volt/cm beträgt —, welche, die trennende Gas- und Oxydhaut durchfliegend, das Anodenmetall erreichen und dabei die Leuchterscheinung verursachen; die so entladenen Anionen entweichen zunächst teilweise und verursachen die erwähnte anodische Gasentwicklung. Ein anderer Teil der Anionen wird noch immer die Gashaut durchdringen und weiter zum Wachstum der Deckschicht beitragen. Die Dicke der Deckschicht wird auch in diesem Stadium weiterwachsen, nur viel langsamer als vorher und dasselbe wird auch vom Wachstum der von dieser abhängigen Anodenspannung gelten; der diesen Vorgang darstellende Abschnitt b der Kurven der Fig. 298 verläuft weniger steil als der Teil a. Sobald der die Gasschicht verstärkende Vorgang der Entladung der durch diese hindurchgedrungenen Anionen aufgehört hat, kann ein Anwachsen der Spannung nicht mehr stattfinden, die Zeitspannungskurve verläuft jetzt parallel mit der Abszisse, die Gashaut wird nur an einzelnen Stellen, doch von größeren Funken, durchschlagen. Je mehr Anionen einer bestimmten Art zur Abgabe negativer Ladungen sich in der Flächeneinheit vorfinden, je größer also deren Konzentration ist, um so leichter kann das Überspringen der Elektronen geschehen. Beim Wechsel der Anionen wird der Funkenübergang, falls deren Konzentration gleich ist, um so leichter stattfinden, je loser die Bindung zwischen Anionen und Elektronen ist.

Machen wir eine sperrfähige Anode plötzlich zur Kathode, so werden jetzt die vom Kathodenmetall abgegebenen Elektronen den Stromdurchgang durch die Sperrschicht besorgen und sich dann mit den angrenzenden Kationen zu neutralen Metallatomen vereinigen. Metalle geben leichter Elektronen ab als die meisten Anionen, deshalb wird die kathodische Funkenspannung geringer als die anodische sein, Tantal z. B., das in einer Alkalinitratlösung mit 85 Volt anodisch formiert war, zeigte eine kathodische Mindestspannung von 10 Volt. Dieser Unterschied im Verhalten der Sperrschichten gegen die beiden Stromrichtungen ermöglicht elektrolytische Zellen mit sperrfähigen Elektroden als elektrische Ventile zu verwenden, welche Strom in einer bestimmten Richtung, nicht aber in der entgegengesetzten durchlassen. Näheres darüber enthalten die im V. Bd. enthaltenen Ausführungen über elektrische Umformer.

Bei den obigen wurde vorausgesetzt, daß die Deckschicht im Elektrolyten unlöslich ist; falls das nur in beschränktem Maße der Fall ist, geht während des Formierungsvorgangs immer etwas von dem bereits abgeschiedenen Salz, z. B. vom Aluminiumoxyd, in Lösung, die Zeitspannungskurve erscheint dann verwischt und die Formierungsspannung bleibt hinter der beim Tantal gefundenen stark zurück.

Wird die wirksame Schicht durch kathodischen Stromdurchgang, wie im Falle des Antimon, Wismut, Zink und Kadmium zerstört, so zeigt sich keine Ventilwirkung, wogegen Magnesium, Aluminium, Tantal, Niob und in konzentrierter Schwefelsäure auch Eisen eine solche aufweisen.

Es gibt Ventile, bei denen der Stromtransport durch die formierte Schicht hindurch ausschließlich durch Ionen besorgt wird, im Gegensatz zu den oben geschilderten Ventilen, bei denen die Abspaltung und der Durchgang freier Elektronen durch die Deckschicht hindurch eine wichtige Rolle spielt. Solche Ionen-Ventilwirkung zeigt z. B. Silber in einer wässerigen HBr-Lösung. Belastet man eine Silberanode in diesem Elektrolyten mit z. B. 3 Milliamp./qcm, so bildet sich

an der Oberfläche dieser eine glatte schwarze Deckschicht, deren Dicke mit der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge wächst, proportional damit steigt der Spannungsabfall an der Elektrode. Charakteristisch für die Art der Ventilwirkung ist, daß während der Formierung der Ventilschicht kein Gas entwickelt wird, denn der gesamte Strom dient zur Bildung der festen Deckschicht. Macht man die Silberanode zur Kathode, so fällt die Spannung nahezu momentan ab. Dieser Vorgang wie auch die Spannungszunahme bei neuerlicher Umkehrung des Stromes erfolgt jedoch nicht genügend rasch, um den Oszillationen eines Wechselstromes von nur 50 Wechseln in der Sekunde nachzukommen, und so wirken diese Ventile nicht gleichrichtend. Der Elektrizitätstransport wird hier durch die Bromsilberschicht hindurch von den Ionen des Elektrolyten besorgt und da dieser Vorgang wesentlich mehr als $^1/_{100}$ Sek. in Anspruch nimmt, bleibt die gleichrichtende Wirkung aus.[1])

22. Die Theorien der chemischen Polarisation und der Passivität.

Die mechanische Passivität wird durch nachweisbare Deckschichten unlöslicher Verbindungen verursacht, die Anode kann nach deren Eintritt nur noch durch die Poren der Deckschicht hindurch Kationen in Lösung senden, die Kationenbildung kommt den Forderungen des Stromtransportes nicht mehr nach, so muß es zur Entladung von Anionen, z. B. zur Sauerstoffentwicklung kommen, mit welcher eine Steigerung des Potentials der Anode Hand in Hand geht. Die mechanische Passivität bedarf demnach keiner weiteren Erklärung.

Chemisch passivierte Metalle sind frei von unlöslichen Deckschichten, der Gedanke liegt jedoch nahe, hier unnachweisbare Deckschichten anzunehmen und die chemische Passivität als eine verborgene Art der mechanischen zu betrachten. Diesen Weg betritt die Oxydhauttheorie der Passivität.

Gegen diese Theorie spricht die völlig metallische Reflexion[2]) chemisch passivierter Oberflächen, ferner, daß man sehr häufig keine schwerlösliche Verbindung kennt, welche die passivierende Deckschicht bilden könnte; so kann man sich keine wohl begründete Vorstellung darüber bilden, welche unlösliche Verbindung bei der anodischen Polarisation von Nickel in verdünnter Schwefelsäure entstehen könnte. Demgegenüber könnte versucht werden, die Existenz unbekannter, nur bei der anodischen Betätigung der Metalle entstehender unlöslicher Verbindungen anzunehmen. In einzelnen Fällen, wie in dem des in Alkalilauge passivierten Eisens genügt sogar die Annahme des Vorliegens des als unlöslich bekannten Ferrihydroxyds, wobei allerdings angenommen werden muß, daß dieses einen unsichtbaren Überzug bildet; dem entspräche, daß gerade, wenn das Eisenhydroxyd in heißer, konzentrierter Natronlauge löslich ist, die Passivität von Eisenanoden verschwindet.[3]) Gänzlich zuungunsten der Oxydhauttheorie wird jedoch die Frage entschieden, sobald wir die chemische Passivität nicht als eine alleinstehende Erscheinung, sondern als eine Begleiterscheinung der chemischen Polarisation betrachten, wie das in den vorangehenden Kapiteln ausführlich begründet wurde. Denn eine chemische Polarisation ist kein ausschließlich anodischer Vorgang, sie wird bei der kathodischen Entladung einer Ionenart ebenso wahrgenommen, wie bei deren anodischer Entstehung, somit kann das Wesen der Passivität nicht auf einem ausschließlich an der Anode denkbaren Vorgang der Bildung einer unlöslichen Deckschicht bestehen. Nur eine solche Theorie wird das Wesen der Passivität klarlegen können, welche auch die chemische Polarisation zu erklären vermag.

---

[1]) G. Schulze, Chem. News **109**. 111. 1914.

[2]) W. J. Müller und J. Koenigsberger, Phys. Ztschr. **3**. 413, 797. 1904; **6**. 847. 1905; **7**. 796. 1906; Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 659. 1907; **15**. 742. 1909; vgl. dagegen P. Krassa, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 490 und 981. 1909.

[3]) F. Haber und F. Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 49. 1906; E. Müller und F. Spitzer, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**. 321. 1906.

Wie wir sahen, wird die chemische Polarisation durch den verzögerten Ablauf einer der Teilvorgänge der zur Ionenbildung bzw. Entladung führenden Vorgänge verursacht, die Schwierigkeit liegt nur in der Feststellung, welcher der verzögerte Teilvorgang ist und aus welchen Teilvorgängen bestehend man sich überhaupt den Entladungs-, bzw. Bildungsvorgang von Ionen vorzustellen hat. Wir werden die diesbezüglich geäußerten verschiedenen Ansichten unten näher betrachten.

Wenn wir auch nicht geneigt sind, das Wesen der chemischen Passivität in der Bildung unsichtbarer Deckschichten zu erblicken, wollen wir die große Wichtigkeit der Rolle, die dem anodisch entwickelten Sauerstoff bei der Ausbildung einer passiven Oberfläche zukommt, durchaus nicht in Abrede stellen. In erster Linie werde der okkludierte, anodisch entwickelte Sauerstoff, dann aber auch mehr oder minder labile entstandene Metalloxyde entweder mechanisch oder, wie es vielfach angenommen wird, katalytisch (siehe weiter unten) die Entstehung von Metallionen erschweren, wodurch das Anodenpotential steigt und die Bildung weiterer Sauerstoffmengen erleichtert wird, wobei es zum völligen Ausbleiben der anodischen Bildung von Metallionen, zur völligen Passivität kommen kann. Die automatische Selbsterleichterung der Sauerstoffbildung an der chemisch polarisierten Anode ist durchaus klar; unerklärt ist jedoch die leichte anfängliche Sauerstoffbildung. Wohl muß eine Elektrode stets mit allen vorhandenen Ionen ins Gleichgewicht gelangen und so wird an jeder Anode, wenn auch noch so wenig, Sauerstoff entladen werden; würde dieser Vorgang allein zur Passivierung führen, so müßte ein Metall in einer an seinen Ionen z. B. 1-n. Lösung um so leichter passivierbar sein, je edler es ist; das ist jedoch durchaus nicht der Fall, passiv sind in erster Linie die recht unedlen Metalle der Eisengruppe, wogegen die edelsten Metalle wesentlich weniger zur Passivität neigen. Es muß also z. B. die Bildung von Nickelionen — und ebenso auch die Entladung dieser — von vornherein einer Verzögerung unterliegen.

Die Theorie der Passivität verzweigt demnach in zwei Richtungen, einmal sucht sie festzustellen, in welcher Form, wo und in welchen Mengen der Sauerstoff oder andere anodische Produkte in der Anode vorhanden und wirksam sind und ferner, wie diese Wirksamkeit und damit die Passivität beeinflußt werden kann, dann aber die Ursache der von vornherein vorhandenen Verzögerungstendenz bei der Aussendung bzw. Entladung von Ionen der zur Passivität neigenden Metalle. Soweit nur der zweite Punkt in Betracht gezogen wird, unterscheidet sich die Frage nach der Ursache der Passivität kaum von der nach der Ursache der chemischen Polarisation.

Beide Seiten des Problems gleichzeitig zu fassen, sucht die Theorie der Sauerstoffbeladung.[1])

a) Die Sauerstofftheorie.

Diese nimmt an, daß Sauerstoffbeladung hemmend auf die elektromotorische Betätigung der Metalle wirkt; je nach der Natur des Metalles und der Stärke der Beladung kann die Hemmung innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken.

Der Sauerstoff ist teilweise okkludiert, teilweise in Form von Primäroxyden vorhanden. Auf die allerdings vielfach hypothetische Natur dieser Primäroxyde kommen wir weiter unten zu sprechen, hier sei nur erwähnt, daß sie Tendenz zum Übergang in stabilere Oxyde aufweisen. Ist der Elektrolyt sauer, so geht das stabile Oxyd, z. B. Nickeloxyd, in die Säure über, wodurch die Möglichkeit der

[1]) Muthmann und Fraunberger, Sitzb. Bayer. Akad. **34.** 201. 1904; C. Fredenhagen, Ztschr. f. phys. Chem. **63.** 1. 1908; E. P. Schoch, Journ. Phys. Chem. **14.** 719. 1910; Chem. News **109.** 75, 87. 1914; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 888. 1911; F. Flade, Ztschr. f. phys. Chem. **76.** 557. 1911; Grube, Chem. News **108.** 259, 271, 283. 1914; vgl. insbesondere F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 367



Bildung von weiterem Nickeloxyd auf Kosten der Primäroxyde gegeben ist, das Maß der Bildung der Primäroxyde wird wieder von der Dauer und der Stärke des Stromes abhängen. Es folgt aus dieser Mannigfaltigkeit der Sauerstoffbeladung, daß an einer passivierbaren Elektrode nicht ein einziger, durch ein bestimmtes Potential zu kennzeichnender, passiver Zustand besteht, sondern daß dieser ein ganzes „Potentialgebiet" umfaßt, in welchem die gleiche Elektrode je nach der Stärke und Vorgeschichte der Polarisation wohl nicht sich sprungweise ändernde, doch stetig ineinander übergehende Potentiale aufweisen wird. Vermindert sich etwa durch Herabgehen der Stromdichte die Geschwindigkeit der Erzeugung des Primäroxyds, so kann sich die entsprechende Neukonzentration der Sauerstoffbeladung nicht sofort einstellen, da die Zersetzung der von früher her vorhandenen Beladung eine gewisse Zeit erfordert und die einmal erlangte erhöhte Verzögerung des anodischen Lösungsvorgangs muß eine Zeitlang nachwirken, auch wenn man zu ganz anderen Belastungen übergeht. Dabei ist es nicht von Belang, ob die Sauerstoffbeladung durch anodische Polarisation oder von chemischen Oxydationsmitteln erzeugt ist.

Den Übergang vom passiven in den aktiven Zustand erklärt die Sauerstofftheorie folgendermaßen: Nehmen wir das passive Eisen aus der oxydierenden Säure oder unterbrechen wir, falls wir durch anodische Polarisation passivieren, den Strom, so verschwindet allmählich das im Eisen vorhandene Primäroxyd und so auch die Passivität. Der Vorgang findet nicht mit abnehmender Geschwindigkeit statt, sondern sprungweise, denn, sobald die als negativer Katalysator wirkende Sauerstoffbeladung großenteils verschwunden ist, ist kein Hindernis mehr vorhanden, daß das Eisen sich in der wässerigen Lösung mit Wasserstoff belädt, welcher dann die noch vorhandenen Oxydspuren verzehrt. Die Rolle der Wasserstoffbeladung wird von den verschiedenen Forschern verschieden gedeutet, es wurde sogar die Auffassung geäußert, daß erst Wasserstoffbeladungen den Eisenmetallen den aktiven Zustand erteilen, während Mangel an Wasserstoffbeladung den passiven Zustand bedinge, dieser also den Eisenmetallen an sich zukomme.[1]) Dann wären Wasserstoffbeladungen ein positiver Katalysator für den Übergang der Atome der Eisenmetalle in den Ionenzustand. Da die Abscheidung der Eisenmetalle durch Wasserstoffbeladungen erschwert, also negativ katalysiert wird, können dieselben Beladungen den entgegengesetzten Vorgang, die Bildung der entsprechenden Ionen, nicht positiv katalysieren, deshalb kann die Auffassung, wonach die Aussendung der Ionen der Eisenmetalle durch die Wasserstoffbeladung unmittelbar bewirkt wird, nicht richtig sein, vielmehr scheinen diese nur mittelbar das Inlösunggehen dieser Metalle zu beschleunigen, aktivierend zu wirken, indem sie die Sauerstoffbeladungen vermindern oder beseitigen.[2]) Es zeigte sich ferner, daß Eisen, das sich anodisch in Kaliumsulfatlösung mit beträchtlicher Stromstärke zu lösen vermag, die Aktivität, soweit sie in diesem Verhalten zum Ausdruck kommt, nicht verliert, wenn man es im Vakuum ausglüht, es also etwa vorhandener Wasserstoffbeladungen beraubt.[3])

Eine ähnliche Wirkung wie Wasserstoff üben auch andere reduzierende Stoffe aus; so ist Eisen in Ferrosulfatlösung nicht, in Alkalisulfatlösung aber leicht passivierbar.

Der der Passivität entgegenwirkende Einfluß der in der Lösung vorhandenen Halogenionen sucht die Theorie der Sauerstoffbeladung so zu erklären, daß sie annimmt, daß den Halogenbeladungen, mit denen sich die Anode ins Gleichgewicht setzen muß, die Fähigkeit zukommt, dem Eindringen des Sauerstoffs in die Elektrodenoberfläche entgegenzuwirken. Andererseits verzögern Sauerstoffbeladungen

---

[1]) F. Foerster, Abh. d. Bunsen-Ges. **2.** 25. 1909; E. Grave, Ztschr. f. phys. Chem. **77.** 513. 1911; A. Adler, Ztschr. f. phys. Chem. **80.** 385. 1912; W. Rathert, Ztschr. f. phys. Chem. **86.** 567. 1914; G. C. Schmidt, Chem. News **109.** 38 und 51. 1914.

[2]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 96. 1916.

[3]) Flade und Koch, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 335. 1912.

auf Platinanoden die Entladung der Halogenionen; auch hier wirken kleine Mengen von Platinoxyden als negative Katalysatoren.[1])

Daß die Tendenz, den passiven Zustand zu erlangen, mit steigender Temperatur abnimmt, rührt davon her, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Primäroxyde erhöht und somit der Reaktionswiderstand, welcher der anodischen Auflösung entgegensteht, erniedrigt wird.

Wir wollen unsere Aufmerksamkeit jetzt der Natur der Metalloxyde zuwenden. Es kommen hier in erster Linie Adsorptionsverbindungen in Betracht, dann aber auch wohl definierte Verbindungen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften am besten im Falle des platinierten Platins studiert worden sind. So scheidet der Strom aus der kalten alkalischen Lösung von $Pt(OH)_4$ auf der Anode eine Alkaliverbindung des Oxydes PtO_3 ab; aus dieser kann das freie Oxyd durch schwache Säuren in Freiheit gesetzt werden.[2]) Diese Verbindung ist so labil, daß sie schon unter Wasser zur Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von PtO_2, $2H_2O$ bzw. metallischem Platin neigt. Der Zerfall des PtO_3 verlangsamt sich mit der Zeit infolge des Einstellens von Adsorptionsgleichgewichten zwischen dem Platintrioxyd und seinen Zerfallsprodukten und weil in diesen Systemen der Sauerstoffdruck des Platinoxyds mit seiner Konzentration abnimmt.[3]) Parallel mit der Abnahme des Sauerstoffdrucks geht das Eigenpotential eines mit Platinoxyd bedeckten Platinbleches in 2-n. H_2SO_4 stetig und immer langsamer auf weniger positive Werte herab, während es anfangs lebhafter, dann immer schwächer Sauerstoff abgibt. Taucht man die mit PtO_3 bedeckte Oberfläche in 2-n. H_2SO_4, so ergibt diese Elektrode ein Potential von $+1{,}5$ Volt; polarisiert man ein platiniertes Platinblech kräftig anodisch, so nimmt dieses gleichfalls ein Potential von $+1{,}5$ Volt an; diese Übereinstimmung läßt kaum eine andere Deutung zu, als daß bei der kräftigen anodischen Polarisierung einer platinierten Platinanode sich Platintrioxyd bildet. Geht man mit der anodischen Belastung zurück, so wird ein Teil der in der Zeiteinheit zerfallenden PtO_3-Menge nicht mehr neu ersetzt werden können; die Platintrioxydkonzentration und somit der Sauerstoffdruck der Anode wird auf den Wert sinken, welcher dem momentanen Anodenpotential entspricht und vice versa. Polarisiert man dagegen die Platinelektrode noch kräftiger, so steigt das Potential bis auf $+2{,}0$ Volt. Es ist wahrscheinlich, daß jetzt ein dem bekannten OsO_4 oder RuO_4 analoges, allerdings unbekanntes PtO_4 entsteht, doch ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß dieses Potential dem unzersetzten oder weniger zersetzten PtO_3 entspricht und daß der früher erwähnte Wert an einem teilweise schon zersetzten PtO_3 gemessen werde.

Auch ein höheres Oxyd des Nickels, das Nickeldioxyd, läßt sich darstellen, welches allerdings eine große Neigung besitzt, unter Abgabe von gasförmigem Sauerstoff in Nickelsesquioxyd überzugehen. Es gelingt deshalb nicht, ein dem reinen NiO_2 entsprechendes Potential durch anodische Polarisation zu erzeugen. Man erhält jedoch durch anodische Polarisation von mit Graphit leitend gemachten $Ni(OH)_2$-Elektroden, wie sie beim Edison-Akkumulator benützt werden, ein Gemisch von NiO_2 und Ni_2O_3; der Sauerstoffgehalt solcher Elektroden nimmt nach Unterbrechung des Stromes stetig ab, bis die Zusammensetzung des Sesquioxyds, Ni_2O_3, erreicht ist. Parallel mit der Abnahme des Sauerstoffgehaltes geht die des Potentials, man sieht also ganz deutlich, daß höhere Oxyde, die unmittelbare Einwirkungsprodukte von Sauerstoffatomen sind (Primäroxyde), mit niederen Oxyden homogene, sauerstoffentwickelnde Systeme stetig wechselnder Zusammensetzung bilden können.[4])

---

[1]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 92. 1916.

[2]) L. Wöhler, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 769. 1909.

[3]) L. Wöhler und W. Frey, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 129. 1909; L. Wöhler, Ztschr. f. phys. Chem. **62**. 670. 1908; Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 773. 1909; G. Grube, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 627. 1910.

[4]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 414. 1907.

Ähnliche Verhältnisse wurden beim Kobalt[1]), Kupfer[2]), Eisen[3]), Blei[4]) usw. beobachtet.

Besondere Bedeutung beansprucht auch die Feststellung, daß die Aufnahmsfähigkeit des Platins für PtO_3 durch das Vorhandensein von PtO_2 sinkt und daß dieses zur Folge hat, daß je mehr die Elektrolyse fortschreitet desto geringer die von Platin neu gebundene Sauerstoffmenge, desto langsamer der Potentialanstieg wird. Moleküle des Elektrodenmetalls, des gebildeten Primäroxyds, dessen Zerfallsprodukte usw. können sich demnach in ihrer elektromotorischen Wirksamkeit gegenseitig hemmen und sich verdrängen. Ähnliche Überlegungen bilden u. a. den Ausgangspunkt der Verdrängungstheorie.[5])

b) Die Verdrängungstheorie.

Die geht von der Voraussetzung aus, daß die aktive Gesamtmasse — d. h. die Summe der räumlichen Konzentrationen gerechnet in Grammolekülen pro Volumeinheit — des Elektrodenvolumens von der Natur, sowie von den Konzentrationen der Stoffe in der gasförmigen bzw. flüssigen Phase unabhängig ist. Adsorbiert z. B. der feste Stoff A die Stoffe B und C aus der benachbarten Phase, so gilt für die entsprechenden Konzentrationen des Elektrodenvolumens y, x und z: $y + x + z = a$, wo a eine nur von den Eigenschaften des Stoffes A, welcher im Elektrodenvolumen im gegebenen Falle mit der Konzentration y vertreten ist, abhängige Konstante darstellt. Bei Vergrößerung der Konzentration des Stoffes B in der benachbarten Phase wird seine Konzentration im Elektrodenvolumen größer werden, wodurch die dort vorhandenen Konzentrationen der Stoffe A und C eine Verkleinerung erfahren. Mit Hilfe dieses Prinzips lassen sich verschiedene anomale Fälle der Reaktionskinetik erklären, nach ihm sollen in wässerigen Lösungen den Stromtransport nur die Systeme O/OH. bzw. O'' und H/H vermitteln.[6]) Die Erhöhung der Polarisation, welche der Zusatz von kleinen Mengen von Gelatine und ähnlichen Materialien zum Elektrolyten hervorruft, erklärt die Theorie folgendermaßen: Die mit chemischer Trägheit behaftete Reaktion, welche die Polarisation bedingt, besteht in der Reduktion der in der Elektrodenoberfläche adsorbierten Metallionen durch den primär entladenen Wasserstoff.[7]) Wird die Gelatine mitadsorbiert, so verkleinert sie im Elektrodenvolumen die relative Löslichkeit anderer Stoffe, z. B. des Wasserstoffs und des Metallions, wodurch die Reduktionsgeschwindigkeit fällt und die Polarisation steigt.

Bei der kathodischen Behandlung einer Palladiumelektrode in einer wässerigen Schwefelsäurelösung, welcher Zinksulfat zugegeben worden ist, wurde festgestellt (vgl. S. 548), daß der Zusatz von Zinksalz weitgehend die Aufnahmsgeschwindigkeit des primär entladenen Wasserstoffs durch das Palladium herabsetzt, wobei die Polarisation so hoch ansteigt, daß sich schließlich reines Zink an der Kathode abscheidet. Dieser und ähnliche Fälle lassen sich mit Hilfe der Verdrängungstheorie leicht erklären. Auch eine mathematische Lösung der einfachsten Fälle der galvanischen Polarisation wurde versucht, wobei es sich herausstellte, daß diese Frage als ein Adsorptionsproblem zu behandeln ist.

---

[1]) C. Tubandt, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**. 368. 1905.

[2]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 133. 1907; E. Müller und F. Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 25. 1907.

[3]) W. Manchot, Ztschr. f. anorg. Chem. **27**. 420. 1901; E. Müller und F. Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 25. 1907.

[4]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 59. 1904.

[5]) D. Reichinstein, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, Zürich 1916; Chem. News **109**. 1 und 15. 1914.

[6]) Über eine von dieser abweichende Theorie desselben Verfassers vgl. die Ausführungen auf S. 572.

[7]) Daß Eisen, vermutlich infolge seiner Porosität, in deutlichem Maße Stoffe aus Lösungen (u. a. von Alkalien) aufnimmt, wurde von Friend (Journ. Chem. Soc. **101**. 50. 1912) nachgewiesen und als die Ursache der Passivität bezeichnet.

c) Die Theorie der verzögerten Ionennachlieferung.

Wir sahen, daß die Nachlieferung von Kuproionen aus einer komplexen Kaliumkupferzyanidlösung einer meßbaren Zeit bedarf und daß deshalb etwa an einer Kupferkathode, welche in eine solche Lösung taucht, stets eine Polarisation wahrgenommen wird. Die Theorie der verzögerten Ionennachlieferung[1]) sucht diesen Fall und ähnliche Fälle zu verallgemeinern und sieht die hauptsächliche Ursache der chemischen Polarisation und der Passivität darin, daß nicht nur die Bildung bzw. der Zerfall von komplexen Ionen, sondern auch die der einfachen, mit endlicher Geschwindigkeit verläuft; der Prozeß: Ion + Wasser $\rightleftarrows$ Hydration, soll nämlich in allen diesen Fällen eine „endliche" Zeit beanspruchen, während die erste Phase des anodischen Vorganges, die Bildung der unhydratisierten Ionen, unendlich schnell verlaufen soll. Da das Elektrodenpotential von der Konzentration der „freien" Ionen abhängt, wird, falls der Hydratationsvorgang nur verhältnismäßig langsam erfolgt, eine Anhäufung der freien Ionen unmittelbar an der Anodenoberfläche stattfinden, wodurch das Anodenpotential einen edleren Wert annimmt, als ihm im stromlosen Zustande zukommt; an der Kathode wieder werden die abgeschiedenen „freien" Ionen nicht genügend schnell von den hydratisierten nachgeliefert, die Kathodenumgebung verarmt an den ersteren, wodurch die Kathode unedler als im stromlosen Zustande, d. h. polarisiert erscheint.

Je langsamer der Hydratationsvorgang stattfindet, desto größer wird die Polarisation sein und damit auch die Wahrscheinlichkeit des Eintritts des passiven Zustandes an der betreffenden Elektrode. Chrom löst sich z. B. anodisch in verdünnter Salzsäure in mäßiger Wärme glatt zweiwertig auf, denn die Hydratation der Chromoionen erfolgt in der Säurelösung schnell; in Alkalisulfaten löst sich dagegen bei 100° das Chrom unter sehr erheblicher Polarisation zu Chromsäure auf, weil die Hydratationsgeschwindigkeit der $Cr^{\cdot\cdot}$ eine sehr geringe, die des $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen eine beträchtliche ist, wodurch allerdings eine hypothetische Annahme gemacht wird.

Das Ausbleiben einer chemischen Polarisation bei der Elektrolyse von Bleinitrat und Quecksilbernitrat sucht die Theorie so zu erklären, daß die Geschwindigkeit der Hydratation des $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ eine unmeßbar schnelle ist (vgl. dagegen S. 520).

Auch die Erscheinung, wonach Co, Zn, Cu und Ag, welche in wässeriger Lösung ihrer Salze keine wahrnehmbaren Polarisationserscheinungen aufweisen, beim Zusatz von Äthyl- oder Methylalkohol sich polarisierbar zeigen, wurde auf Bildung und Zerfall von Solvaten zurückgeführt und als Stütze der geschilderten Theorie herangezogen.[2])

Mit Hilfe der Theorie der verzögerten Ionennachlieferung läßt sich das gleichzeitige Auftreten einer anodischen und kathodischen Polarisation ohne weiteres erklären. Schwierigkeiten bietet jedoch, daß während, die Auflösungsgeschwindigkeit der Anode nach dieser Theorie konstant sein sollte, sie in der Tat mit wachsender Stromdichte stark sinkt. Aber auch die starke Steigerung der Polarisation durch Aufnahme von Fremdstoffen, wie Zink, Wasserstoff usw., seitens der Elektrode zeigt unzweideutig, daß, wenn auch in einzelnen Fällen die Ursache der Verzögerung des elektrolytischen Vorganges im Elektrolyten zu suchen ist, Vorgänge in der Elektrode von ausschlaggebender Bedeutung für den Eintritt der chemischen Polarisation und Passivität sind.

Auch die Beobachtung, wonach passives Eisen, im Gegensatz zum aktiven, nur sehr wenig lichtelektrisch wirksam ist, bedarf in diesem Zusammenhange der

[1]) M. Le Blanc, Abh. d. Bunsen-Ges. **2**; Lehrbuch der Elektrochemie, 6. Aufl. S. 300; Chem. News **109**. 63. 1914.

[2]) N. Isgaryschew, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 491. 1913; Journ. russ. phys. Ges. chem. **47**. 1337. 1916; vgl. auch C. M. Deventer, Ztschr. f. phys. Chem. **91**. 687. 1916.

Erwähnung.[1] Diese Wahrnehmung kann nicht anders gedeutet werden, als daß die Passivierung die Oberfläche des Eisens ändert, welche nunmehr schwerer Elektronen abgibt.

d) Die Wertigkeitstheorie und die Theorie der allotropen Modifikationen.

Den die Passivität hervorrufenden, verzögerten Vorgang sucht die Wertigkeitstheorie[2], wie auch die weiter unten besprochene Theorie der allotropen Modifikationen, ausschließlich in der metallischen Phase. Nach der Wertigkeitstheorie enthalten Metalle, welche Ionen verschiedener Wertigkeit bilden können, Teile, welche sich ähnlich voneinander unterscheiden, wie etwa das Ferri- vom Ferroion in Lösung und die Passivität des Eisens kommt durch eine Verschiebung des Verhältnisses ihrer verschiedenwertigen Bestandteile zustande. Bringen wir Eisen, das wir als eine Legierung von Ferri- und Ferrometall betrachten, in eine ferriionhaltige Lösung, so wird das unedle Ferrometall in Lösung gehen und eine Haut edlen Ferrimetalls niederschlagen. Erfolgt die Umwandlung des so abgeschiedenen Ferrimetalls in Ferrometall rasch, so bleibt unsere Eisenoberfläche aktiv, erfolgt jedoch die Umwandlung verzögert, so verwandelt sich die Eisenoberfläche in Ferrieisen, welches ein edles, unangreifbares, also passives Metall ist. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist im harten Eisen langsamer als im weichen, darum wird das erstere leichter passiv.

Der Grundgedanke der Wertigkeitstheorie wurde später auf breitere Grundlagen gestellt, wobei eine Theorie der Passivität entwickelt wurde[3], welche als Allotropietheorie bezeichnet werden könnte. Nach dieser Theorie sind alle Phasen eines allotropen Körpers komplex, d. h. sie sind aus verschiedenen Molekül- (oder Ionen-) Arten aufgebaut. Das Eisen, z. B. als allotropes Metall, besteht neben neutralen Atomen und Elektronen aus zwei Eisenionarten α und β, die miteinander im Gleichgewicht sind; sei α das unedle, β das edle Ion, so kommt das Auftreten der Passivität darauf hinaus, daß das innerliche Gleichgewicht zwischen α und β gestört wird, in dem Sinne, daß das passive Metall oberflächlich einen Mangel an α und einen Überschuß an β hat. Diejenigen Substanzen, welche die Fähigkeit haben, dem Auftreten der Passivität vorzubeugen oder den passiven Zustand in den aktiven überzuführen, sind dann als Katalysatoren zu betrachten, welche die Störung des innerlichen Gleichgewichts aufheben können.

Denken wir uns den Fall, daß wir zwei „Eisen"-Elektroden haben, von denen die eine nur aus α-Ionen besteht, die andere nur aus β-Ionen. Taucht man die erstere in eine Lösung, welche nur α-Ionen — und davon 1 Mol pro Liter — enthält, so wird sie gegenüber der Flüssigkeit, bei gegebener Temperatur und Druck, einen bestimmten Potentialsprung zeigen, der, da die Elektrode aus einem unedlen Metall besteht, einen mehr negativen Wert haben wird. Taucht man dagegen die β-Elektrode in eine Flüssigkeit, welche nur β-Ionen enthält — gleichfalls in einer Konzentration von 1 Mol pro Liter —, so zeigt diese, im Gegensatz zu der α-Elektrode, ein edles, d. h. mehr positives Potential. Nun enthält das Eisen stets beide Ionenarten, die sich ineinander umwandeln können und die chemische Polarisation etwa bei anodischer Behandlung entsteht eben dadurch, daß das Metall gezwungen wird, sich schneller zu lösen, als das innerliche Gleichgewicht sich herzustellen vermag, wodurch eine Veredlung der Metalloberfläche stattfindet. Chemisch polarisiert können im Sinne der geschilderten Theorie nur allotrope Metalle werden, wobei eine weitere

[1]) Allen, Proc. Roy. Soc. 88. 70. 1913.

[2]) A. Finkelstein, Ztschr. f. phys. Chem. 39. 91. 1902; vgl. auch W. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 832. 1904.

[3]) A. Smits, Ztschr. f. phys. Chem. 88. 743. 1914; A. Smits und A. H. W. Aten, Ztschr. f. phys. Chem. 90. 723. 1915; A. Smits, Chem. Weekblad 14. 850. 1917.

Bedingung der Polarisation das verzögerte Einstellen des infolge der Beanspruchung geänderten Gleichgewichtszustandes zwischen den verschiedenen Modifikationen des Metalles ist.

Die Allotropietheorie muß ferner, wie die meisten Theorien der Passivität, eine katalytische Wirkung des Wasserstoffs annehmen[1]), um die Erscheinung zu erklären, daß bei steigender Belastung der Elektrode der Bruchteil des Stromes, welcher Eisenionen bildend, d. h. die Eisenanode auflösend, den Elektrolyten passiert, abnimmt. Da, je höher die Polarisation ist, desto weiter sich die Zusammensetzung des Metalles vom Gleichgewichtszustand entfernt, wird sich bei hoher Polarisation in der Zeiteinheit mehr α aus β bilden als bei niedriger Polarisation, und es müßte also die absolute Menge α-Ionen, welche in Lösung geht, beim passiven Eisen größer sein als beim aktiven. Daß dies nicht zutrifft, ist dem katalytischen Einfluß des Wasserstoffs zuzuschreiben, denn im passiven Eisen geht durch den Mangel an Wasserstoff die Bildung von α-Ionen aus β-Ionen langsamer vor sich, obwohl der Zustand der Eisenoberfläche sehr weit vom Gleichgewichtszustande entfernt ist.

Sowohl bei der anodischen Polarisation wie bei der chemischen Passivierung werden die reaktionsfähigen Ionen, aber auch der katalytisch wirkende[2]), im aktiven Eisen vorhandene Wasserstoff entfernt, wodurch der passive Zustand eintritt.

Auch, ohne verschiedene Metallmodifikationen anzunehmen, wurde versucht, die Ursache der Passivität in der verzögerten Aussendung von Metallionen zu suchen und die langsame Aussendung der Eisenionen als Analogon des Siedeverzugs zu betrachten.[3]) Ebenso wie die Anwesenheit von Luftbläschen u. dgl. den Siedeverzug ausschließt, wirkt der eingeschlossene Wasserstoff beschleunigend auf die Auflösung des Metalls und macht so erst durch seine Gegenwart das Eisen aktiv.

e) Die Theorie der unstabilen Zwischenstufen (Dispersoidtheorie).

Bei der Entladung der Kationen entstehen zuerst einzelne Atome, die sich dann zu immer größeren Komplexen vereinigen. Das Metall befindet sich zuerst in einem dem Dampf ähnlichen Zustande, geht dann in einen der Schmelze analogen Zustand über, aus dem es sich kristallinisch ausscheidet[4]), oder, die Terminologie der Kolloidchemie benützend, das zuerst hochdisperse Metall geht erst allmählich durch grobdisperse Zustände hindurch in die stabile Form über.[5]) Nun kommt dem hochdispersen Metall ein anderer Dampfdruck und so auch eine andere Lösungstension als dem dichten Metall zu[6]), die Lösungstension ist der Kristallgröße umgekehrt proportional[7]), somit bedeutet die Anhäufung der hochdispersen Metalle an der Kathode das Kathodischerwerden des Potentials gegenüber dem Ruhepotential, das Auftreten einer chemischen Polarisation.

Betrachten wir z. B. den Fall der Zinkabscheidung. Bei der Entstehung des massiven Metalls aus der höchstdispersen Form muß an jeder Reaktionsstufe die Gleichgewichtskonzentration überschritten werden, da sonst die Reaktion aus-

---

[1]) Man könnte auch Wasserstoffbeladung als Katalysator für den Vorgang Ferrieisen ⟶ Ferroeisen und Sauerstoffbeladung als Katalysator für den entgegengesetzten ansehen (F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 97. 1916).

[2]) Siehe Fußnote [1]).

[3]) E. Grave, Ztschr. f. phys. Chem. **77**. 513. 1911; Rathert, Ztschr. f. phys. Chem. **86**. 567. 1914; G. C. Schmidt, Chem. News **109**. 38 und 51. 1914.

[4]) C. W. Bennett und J. G. Thompson, Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 233. 1916.

[5]) V. Kohlschütter und E. Vuilleumier, Ztschr. f. Elektrochem. **24**. 300. 1918.

[6]) Mittasch. Ztschr. f. phys. Chem. **40**. 1. 1907; vgl. auch Bennett und Brown, Journ. of Phys. Chem. **17**. 373. 1913, die nachweisen, daß je nach der Korngröße das abgeschiedene Kupfer ein anderes Potential zeigt; E. Podszus, Ztschr. f. phys. Chem. **92**. 227. 1917; Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 100. 1919.

[7]) Erskine-Murray, Phil. Mag. [5] **45**. 403. 1898; Kenrick, Journ. of Phys. Chem. **16**. 515. 1912; Bennett, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23**. 394. 1913.

setzt oder in entgegengesetzter Richtung verläuft, während bei der entgegengesetzten Reaktion, beim Auflösen des Zinks, die einzelnen Stufen in Gleichgewichtsmengen gebildet werden. Die Energie bzw. Wärmetönung der Bildung des höchstdispersen Zinks über die Gleichgewichtskonzentration hinaus ist daher ein Maßstab für die Irreversibilität des Vorganges [1]) Die Wärmetönung ist ungefähr gleich 26300 Kal pro Grammolekül, also gleich der Summe der molekularen Verdampfungswärme und Schmelzwärme des Zinks, falls wir voraussetzen, daß bei der Abscheidung das gesamte Metall durch die höchstdisperse Stufe hindurchgeht und während der entgegengesetzten Reaktion überhaupt kein Metall durch diese Stufe den Endzustand erreicht. Die letztere Voraussetzung trifft sicher nicht zu und die höchstmögliche Irreversibilität der Zinkabscheidung ist demnach geringer als die der Wärmetönung von 26300 Kal., bzw. der Spannung von 0,56 Volt entsprechende. Dies erklärt, warum eine größere Energie bei manchen Metallabscheidungen gebraucht wird als bei der elektrolytischen Auflösung desselben Metalles gewonnen wird und ermöglicht auch eine Schätzung der oberen Grenze dieser Differenz.

Der Übergang von der labileren disperseren Form in die stabilere konnte beim Nickel genau untersucht werden.[2]) Schon die dünnsten Nickelüberzüge zeigen eine starke Neigung, von der Unterlage abzublättern und sich zusammenzurollen. Die diese Erscheinung hervorrufenden, im elektrolytischen Nickelniederschlag vorhandenen inneren Spannungen lassen sich auf eine Platinlamelle übertragen und quantitativ verfolgen. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde festgestellt, daß die Nickelschichten vom ersten Augenblick ihres Auftretens an eine Kontraktion erfahren, die mit der weiteren Abscheidung regelmäßig fortschreitet; es müssen daher zwei verschiedene Vorgänge sich unmittelbar folgen: Die Fixierung einer Haut auf der Kathode und deren nachträgliche Zusammenziehung, die Abscheidung in hochdisperser Form und deren Sinterung.[3])

Beladung mit Wasserstoff bei höherer Stromdichte dehnt eine kontrahierte Schicht wieder aus; mit der Unterbrechung des Stromes kehrt unter Entweichen von Wasserstoff die frühere Krümmung rapid zurück, ferner zeigt sich die Wasserstoffentladung aus nickelhaltigen Lösungen an einer Nickelkathode verzögert.[4]) Um diese Erscheinungen zu erklären, schreibt auch die Dispersionstheorie dem Wasserstoff eine besondere Rolle im Hervorbringen der chemischen Polarisation zu. Sie nimmt an, daß sich zwischen dem Metall und der Ionenlösung eine Wasserstoffhaut ausbildet, in welcher die Abscheidung der Ionen stattfindet. Der entladene Wasserstoff tritt in die Masse der Haut über, vermehrt dadurch zunächst ihre Dicke und treibt die einander anziehenden Körper auseinander, dadurch zugleich den Druck im Innern der Gasschicht vermehrend. Wenn nun gleichzeitig Metall ausgeschieden wird, so schlägt es sich in dieser Schicht nieder, welche die Elektrode wie eine Flüssigkeit, und zwar wegen des beträchtlichen Druckes, unter dem sie steht, wie eine zähe Flüssigkeit, umkleidet. Die Metallausscheidung erfolgt demnach gewissermaßen in einem stark viskosen Dispersionsmittel. In dieser Wasserstoffhaut als Medium soll das Nickel aus der molekularen Zerteilung des Ionenzustandes zu dispersem Metall verdichtet werden, in ihr soll sich auch die Dispersitätsverminderung vollziehen.

Der Rückgang der Entladungsspannung mit steigender Temperatur wird als eine Folge verminderter Haftfähigkeit der aufgepreßten Gasschicht erklärt und der dadurch bedingten Dispersitätsverminderung. Die anfängliche Abnahme des Kathodenpotentials, welche bei der Nickelabscheidung beobachtet wird, führt die Theorie darauf zurück, daß die Dispersität am größten in der allerersten Schicht

[1]) C. W. Bennett und J. G. Thompson, a. a. O.
[2]) V. Kohlschütter und E. Vuilleumier, a. a. O.
[3]) Vgl. auch Kohlschütter und Fischmann, Liebigs Ann. **387**. 86. 1912; Kohlschütter und Noll, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 419. 1912.
[4]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 85. 1916.

ist; das Potential strebt daher einem Gleichgewichtswert zu, und zwar, wie der Versuch ergibt, in gleichem Tempo wie die Kontraktion, der ja das gleiche treibende Moment zugrunde liegt. Es erscheint ohne weiteres erklärlich, daß das Nickel unmittelbar nach Stromunterbrechung von einem durch erhöhte Ionisierungstendenz gekennzeichneten Zwangszustand allmählich unter Wasserstoffabgabe auf sein normales Potential herabgeht, denn das hochdisperse Produkt, das den Wasserstoff einschließt, gibt bei spontaner Vergröberung, die seinen elektrolytischen Lösungsdruck vermindert, den eingeschlossenen Wasserstoff frei.

Daß Wasserstoffbeladungen die Hemmungen sind, die sich der Abscheidung der Eisenmetalle entgegenstellen, wird auch von der sog. Gasbeladungstheorie[1]) behauptet.

Die Dispersoidtheorie wurde nur für den Fall der kathodischen chemischen Polarisation ausgearbeitet, ihre Übertragung auf den anodischen Fall dürfte auf einige Schwierigkeiten stoßen. Allerdings kann man versuchen, die anodische chemische Polarisierbarkeit durch einen verzögerten Austritt aus dem Kristall- oder Molekülverband zu erklären, welcher der Ionisation des Atoms vorangeht. Es ist in diesem Zusammenhange bemerkenswert, daß ein gewisser Parallelismus zwischen der Polarisierbarkeit und Härte der Metalle besteht, es neigen in erster Linie die harten Metalle der Eisen- und Platingruppe zur Passivierung.

f) Theorie der sekundären Anodenbetätigung.

In allen bisher behandelten Fällen wurde vorausgesetzt, daß die anodische Betätigung der Metalle unmittelbar erfolgt, daß die einzelnen Atome des Anodenmetalls je nach ihrer Wertigkeit, ein oder mehrere Elektronen verlierend, unmittelbar Kationen in die Lösung entsenden und die abgegebenen Elektronen, durch die metallische Verbindung hindurch zur Kathode strömend, dort von den zur Entladung gelangenden Kationen beansprucht werden. Läßt man diese allerdings einfachste Vorstellung fallen und nimmt an, daß an der Anode primär die Anionen entladen werden[2]) und erst die entladenen Halogen-, Sulfat-, Nitrat- usw. -Ionen sekundär mit dem Anodenmetall reagieren, so ergibt sich eine neue Möglichkeit der Reaktionshemmung und somit eine neue Erklärungsmöglichkeit der Passivität.

Ist die Vereinigungsgeschwindigkeit der entladenen Anionen mit dem Anodenmetall eine sehr große oder anders ausgedrückt: Erfolgt die Depolarisation der Anionenabscheidung durch das damit reagierende Anodenmetall sehr rasch, so weist die Anode keine Polarisation auf. Erfolgt die Reaktion nicht genügend prompt, reichern sich die entladenen Anionen an der Anodenoberfläche an, so kann dieser Vorgang zur völligen Passivität der Anode und zur Entweichung der angereicherten gasförmigen Zersetzungsprodukte, wie Sauerstoff u. dgl., führen. Es wurde auch angenommen[3]), daß die anodische Auflösung der Metalle über eine primäre Wasserstoffentladung verläuft und die Oxydation dieses Wasserstoffs — die häufig langsam verläuft[4]) — die Geschwindigkeit der Metallauflösung bedingt.

Ferner wurde zur Erklärung der Polarisation, welche feste Ketten vom Typus Ag/Ag Halogen/Ag oder $Ag/Ag_2SO_4/Ag$ zeigen[5]), die Theorie der sekundären Anodenbetätigung herangezogen. Solche Ketten zeigen bei Zimmertemperatur eine Polarisation bis zu 0,05 Volt, beim Sublimationspunkt der festen Kohlensäure, wo ja die Reaktionsgeschwindigkeit eine viel geringere ist, eine Polarisation, welche im Falle der Ag/Ag J/Ag-Kombination 0,55 Volt, in dem des Systems $Ag/Ag_2SO_4/Ag$ 1,23 Volt

[1]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 85. 1916.

[2]) O. Sackur, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 841. 1904; **14.** 612. 1908; E. P. Schoch und C. P. Randolph, Journ. Phys. Chem. **14.** 719. 1910; Amer. Chem. Journ. **41.** 235. 1910; Chem. News **109.** 75. 1914; F. Haber und J. Zawadzki, Ztschr. phys. Chem. f. **78.** 228. 1911.

[3]) O. Sackur, Ztschr. f. phys. Chem. **54.** 641. 1906.

[4]) Nernst und Merriam, Ztschr. f. phys. Chem. **53.** 235. 1906.

[5]) F. Haber und J. Zawadzki, a. a. O.

erreicht. Daß die Polarisierbarkeit solcher Ketten ihren Sitz ausschließlich an der Anode hat, konnte folgendermaßen gezeigt werden: Ersetzte man die Silberanode durch eine Platinanode, so stieg die bei Zimmertemperatur beobachtete geringe Polarisation auf einen hohen Wert, bei der Temperatur der festen Kohlensäure dagegen rief dieser Tausch keine nennenswerte Änderung in der Polarisation hervor, ferner änderte an dem mit Platinanode erhaltenen Wert die Erniedrigung der Temperatur um 100° sehr wenig, woraus zu schließen ist, daß die von der Temperatur so außerordentlich stark beeinflußte Polarisierbarkeit des Silbersulfats zwischen Silberplatten ihren Sitz ausschließlich an der Anode hat. Denn, wenn auch an der Kathode bei tiefer Temperatur eine merkliche Polarisierbarkeit bestünde und die in der Kälte beobachtete Gegenkraft die Summe einer merklichen anodischen und einer merklichen kathodischen Polarisation wäre, so müßte die letztere sich auch geltend machen, wenn man die Silberanode durch eine Platinanode ersetzt.

Die Polarisierbarkeit solcher fester Ketten kann nicht etwa auf eine verzögerte Hydratation zurückgeführt werden, da hier kein Lösungsmittel vorliegt. Auch die Mitabscheidung der Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels und deren Wirkung kann zur Erklärung dieser Erscheinung nicht herangezogen werden. Will man also nicht etwa im Vorhandensein allotroper, sich langsam ineinander umwandelnder Silbermodifikationen[1]) die Polarisierbarkeit solcher Systeme erblicken, so ist das Heranziehen der Anschauung der sekundären Anodenbetätigung zur Erklärung der hier wahrgenommenen anodischen Polarisation nahezu unvermeidlich.

Für die Richtigkeit dieser Anschauung wurde auch geltend gemacht, daß der Stromdurchgang durch ein ionisiertes Gas in dem allein vergleichbaren Falle der unselbständigen (lichtlosen) Strömung zwischen Elektroden von gewöhnlicher Temperatur stets so stattfindet, daß die positiven Ionen an der Kathode, die negativen an der Anode abgeladen werden, der anodische Vorgang besteht also hier nicht in der Bildung positiver Ionen des Anodenmetalles, sondern ausschließlich in der Entladung der negativen Gasionen.

Der sehr beträchtliche Einfluß der Anionen auf die Polarisierbarkeit und Passivierbarkeit der Anode wird am leichtesten mit Hilfe dieser Theorie erklärt, denn es ist von vornherein klar, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Anion und dem Anodenmetall im Falle verschiedener Anionen eine sehr verschiedene sein kann.

Neben den großen Vorteilen der geschilderten Betrachtungsweise bestehen allerdings die Nachteile, daß sie nicht geeignet ist, auch die Entstehung der kathodischen chemischen Polarisation zu erklären, ferner muß der sehr anschauliche und fruchtbare Begriff der Lösungstension der Metalle verlassen werden. Wohl ist die Richtigkeit der grundlegenden Nernstschen Formel der E.K. von der Vorstellung unabhängig, welche wir uns von dem Mechanismus des Entladungsvorgangs machen, wie denn überhaupt die thermodynamischen Beziehungen, welche den umkehrbaren Verlauf der Vorgänge beherrschen, allgemeiner und darum unabhängig von dem Mechanismus sind, durch welchen sich die Vorgänge bei endlicher Ablaufsgeschwindigkeit verwirklichen, doch geschieht die Ableitung der Nernstschen Formel am einfachsten auf Grund der Anschauung der Lösungstension der Metalle, aus welcher die direkte Entsendung von Kationen seitens der Anode folgt. Stellen wir uns auf den Standpunkt der sekundären anodischen Betätigung, so müssen wir auch im einfachen Falle etwa der Kupferfällung durch Zink aus einer Kupfervitriollösung annehmen, daß nicht etwa, wie meistens angenommen wird, ein direkter Ladungsaustausch zwischen den Zinkatomen und Kupferionen stattfindet, sondern auf der Zinkfläche die $Cu^{\cdot\cdot}$- und SO_4''-Ionen

[1]) Über die Existenz solcher Modifikationen siehe E. Jänecke, Ztschr. f. phys. Chem. **90**. 332. 1915.



gleichzeitig entladen werden und das entladene SO_4'' erst sekundär mit dem Zink reagiert.

Die Frage, ob eine Anode sich primär oder sekundär elektrolytisch betätigt, läßt sich heute mit Sicherheit ebensowenig beantworten wie die verwandte Frage, ob der Vorgang in einer Ferro/Ferri-, Manganat/Permanganat- usw. -Elektrode lediglich in einem direkten Ladungsaustausch: $Fe^{\cdots} + O \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot}$, $MnO_4'' - O \rightleftarrows MnO_4'$. besteht oder sich unter Vermittlung von Sauerstoff und Wasserstoff abspielt.[1])

g) Übersicht über die verschiedenen Theorien der Passivität und der chemischen Polarisation.

a) Die Deckschichten- (Oxyd-) Theorie macht keinen prinzipiellen Unterschied zwischen der mechanischen und der chemischen Passivität. Dieser Unterschied wird von allen übrigen Theorien gemacht.

b) Nach der Theorie der Sauerstoffbeladung wird die Aussendung von Ionen seitens der Anode durch Metalloxyde der Anodenoberfläche katalytisch verzögert; die Sauerstofftheorie spricht dieselbe Wirksamkeit der Sauerstoffgasbeladung zu. Die Wasserstofftheorie wieder sieht in den Wasserstoffbeladungen einen positiven Katalysator des anodischen Vorganges.

c) Ausschließlich im Elektrolyten sucht den verzögerten Vorgang die Theorie der verzögerten Ionennachlieferung.

d) Ausschließlich in der Elektrode die Theorie der „allotropen" Umwandlungen (Wertigkeitstheorie).

e) Die Theorie der unstabilen Zwischenstufen (Dispersoidtheorie) betrachtet den verzögerten Übergang des primär gebildeten hoch dispersen Kathodenniederschlages in den kristallinischen Zustand als den „langsamen", die Polarisation verursachenden Vorgang.

f) Die verhältnismäßig langsame Reaktion der primär abgeschiedenen Anionen mit der Anode betrachtet die Theorie der sekundären Anodenbetätigung als die Ursache der Passivität.

Die Theorien der Passivität zeigen einen gewissen Parallelismus mit denen der photoelektrischen Ermüdung, wie es aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht[2]):

Theorien der photoelektrischen Ermüdung.	Theorien der Passivität.
1. Die Ermüdung ist durch chemische Änderung (Oxydation) der Oberfläche verursacht.	1. Oxydtheorie.
2. Durch physikalische Änderung des Metalles.	2. Theorie der allotropen Modifikationen (Wertigkeitstheorie).
3. Bildung einer elektrischen Doppelschicht (Lenard).	3. Permanenter elektrischer Zustand der Oberfläche (Herschel).
4. Änderung in der oberflächlichen Gasschicht oder in dem vom Metalle okkludierten Gas (Hallwachs).	4. Sauerstofftheorie.

23. Die Depolarisation.

Die Größe der Konzentrationspolarisation wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der zur Entladung gelangenden Ionen und die Dicke der Adhäsionsschicht bestimmt. Erhöhung der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit werden deshalb

[1]) Vgl. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 6. Aufl. S. 308; Abegg und Neustadt, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 264. 1909.

[2]) H. S. Allen, Chem. News **109**. 25. 1914.

die Polarisation schwächen, **depolarisierend** wirken. Die chemische Polarisation wird gleichfalls durch Temperatursteigerung u. dgl. geschwächt. Mannigfaltige Möglichkeiten der Depolarisation finden wir bei der Gruppe der Polarisationserscheinungen, die man als Beladungspolarisation oder Anhäufungspolarisation bezeichnen könnte. Die Polarisation einer Elektrode, an der z. B. Wasserstoff entwickelt wird, hängt bei konstanter $H^{\cdot}$-Konzentration der Kathodenumgebung vom Grade der Anhäufung des Wasserstoffgases in der oberflächlichen Elektrodenschicht ab, je größer diese ist, desto höher wird das Kathodenpotential steigen. Das Entweichen des in der Elektrode angehäuften Wasserstoffs in die Atmosphäre wird erleichtert und somit auch die Polarisation geschwächt, wenn der Druck der äußeren Atmosphäre erniedrigt wird; die allerdings nur geringe Löslichkeit des abgeschiedenen Wasserstoffgases im Elektrolyten wird gleichfalls eine Verminderung der Wasserstoffbeladung und so auch der Polarisation bewirken.

Die in der Oberflächenschicht etwa eines Platinkathode angehäufte Menge an Wasserstoffgas kann auch auf chemischem Wege entfernt werden, wir brauchen dazu nur Oxydationsmittel in die Kathodenumgebung zu bringen, welche den angehäuften Wasserstoff verzehren und dadurch das Kathodenpotential erniedrigen. Für die Wirksamkeit solcher **chemischen Depolarisatoren** wird in erster Linie die Geschwindigkeit maßgebend sein, mit welcher die Oxydationsmittel mit dem Wasserstoff zu reagieren vermögen; ist diese, wie etwa im Falle des Nitrobenzols. eine sehr große, so wird bereits der mäßig angehäufte Wasserstoff vom Depolarisator sofort verzehrt; es wird, solange genügend Nitrobenzol vorliegt, wofür ja leicht gesorgt werden kann, die Wasserstoffgaskonzentration der Platinoberfläche und so auch das Kathodenpotential eine bescheidene Grenze, die stark unter der Sättigungskonzentration bzw. der Zersetzungsspannung des Wasserstoffs liegt, nicht überschreiten können. In alkoholisch-alkalischer 0,25 mol. Lösung wird bei einer Stromdichte von $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Amp./qcm Nitrobenzol bereits bei $\varepsilon_h = + 0{,}40$ Volt reduziert. d. h. bei einem um etwa 0,4 Volt edleren Potential, als es die reversible Wasserstoffentwicklung aus dem gleichen Elektrolyten verlangt; dieser Potentialdifferenz entspricht ein Konzentrationsverhältnis der Wasserstoffatome in den Elektroden von sieben Zehnerpotenzen. Reagiert der Depolarisator mit dem Wasserstoff langsamer, so wird das Kathodenpotential höher ansteigen können. Innerhalb weiter Grenzen läßt sich durch Anwendung entsprechender Depolarisatoren, wozu besonders die fast unerschöpfliche Quelle organischer Verbindungen in Betracht kommt (vgl. S. 611), jedes beliebige Potential an einer Platinkathode erzeugen.

Dieselben Überlegungen gelten auch für den anodischen Vorgang, nur kommen dort als Depolarisatoren Reduktionsmittel in Betracht. Die Depolarisation infolge Hineindiffundieren des in der Elektrode angehäuften Wasserstoffs in die Lösung ist, wegen der geringen Löslichkeit dieses Gases in wässerigen Lösungen. eine geringe, anders die Depolarisation, welche die anodische Abscheidung des in Wasser leicht löslichen Chlors erleidet. Sobald sich an der Anode etwas Chlor angehäuft hat, wird, auch wenn die Sättigungskonzentration des Chlors in der Oberflächenschicht der Elektrode und das diesem entsprechende Potential noch lange nicht erreicht ist, etwas Chlor in Lösung gehen, zur Kathode diffundieren und dort verzehrt werden; dadurch wird sich wieder etwas Chlor auflösen, bis schließlich ein stationärer Zustand eintritt, in welchem sich die gleiche Chlormenge in der Zeiteinheit abscheidet, wie in Lösung geht und es so zur Ausbildung eines Reststromes kommt. Schon tief unterhalb der Zersetzungsspannung des Chlors wird infolge des geschilderten Vorganges ein nicht unbeträchtlicher Strom durch eine Salzsäurelösung fließen. Eine Erhöhung der Stromdichte wird wohl das Anodenpotential erhöhen, zu einer sprunghaften Änderung dieser Größe wird es jedoch nicht kommen; in allen Fällen, wo eine stärkere Depolarisation vorliegt. bleibt eine sprunghafte Änderung des Elektrodenpotentials aus. Man kann aber auch hier solche, allerdings nicht scharf gekennzeichnete Spannungen aufsuchen,

von denen an ein vorher nur schwacher Stromdurchgang rasch an Stärke zunimmt. Die so festgestellte Spannung sollte, in einer 1-n. HCl bestimmt, dem auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Potential des Chlors, also $\varepsilon_H = + 1{,}366$ Volt entsprechen; wogegen die experimentell gefundene Zersetzungsspannung 1,31 Volt beträgt.

Die geschilderte Art der Depolarisation wird besonders häufig bei der Elektrolyse geschmolzener Salze angetroffen, denn die meisten Metalle sind etwas und viele von ihnen beträchtlich in der Salzschmelze löslich, sie gelangen bei den obwaltenden hohen Temperaturen rasch zur Anode und vereinigen sich dort momentan mit den gasförmigen Anodenprodukten. Dieser sich immer wiederholende Vorgang hat eine sehr kräftige Depolarisation zur Folge. Während bei Trennung des Anoden- und Kathodenraumes und sonstiger Verhinderung der Metallnebelbildung die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Bleichlorids sich zu 1,2 Volt und somit gleich der E.K. der $Pb/PbCl_2/Cl_2$-Kette ergab, wurde bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel für den Wert der Zersetzungsspannung nur 0,4 Volt gefunden.[1]) Diese sehr beträchtliche Depolarisation ist nicht allein der Auflösung des abgeschiedenen Bleis in der Schmelze zuzuschreiben, auch die Diffusion des anodisch abgeschiedenen Chlors in die Kohlenanode, die ziemlich viel Chlor aufzunehmen vermag, wirkt depolarisierend.

Da die geringe Stromausbeute, die bei schmelzflüssigen Elektrolysen vielfach beobachtet wird, in erster Linie von der Wiedervereinigung der bereits abgeschiedenen Produkte verursacht ist, besteht notgedrungen ein Parallelismus zwischen dem Grad der Depolarisation und dem der scheinbaren Abweichung vom FARADAYschen Gesetz[2]) (vgl. S. 491). Auch bei der Elektrolyse fester Salze wurden sehr kräftige Depolarisationserscheinungen wahrgenommen.[3])

Das Vorhandensein einer Depolarisation gibt sich stets in der Verzerrung der Zersetzungsspannungskurve kund, deren Form auch einen orientierenden Schluß über die Größe der Depolarisation zuläßt.

Eine erfolgreiche Depolarisation kann auch die Überlagerung eines Wechselstromes über den Gleichstrom bewirken[4]) (vgl. S. 528).

Auch die kathodische Metallabscheidung kann unter Umständen depolarisiert werden. Scheidet sich z. B. eine Spur Blei an einer Quecksilberkathode ab, und in Spuren wird ja jedes Kation entladen, so gelangt es durch Diffusion ins Kathodeninnere, wodurch weitere Bleiionen an der Kathodenoberfläche entladen werden können. Das Abscheidungsprodukt gelangt durch Diffusion wohl nicht in die Lösung, wie die oben besprochenen gasförmigen Produkte, doch ins Innere des Kathodenmetalls. Da die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Metallen[5]) eine sehr geringe ist, wirken diese viel schwächer depolarisierend wie das flüssige Quecksilber, das so kräftig depolarisiert, daß es die Abscheidung der so sehr elektropositiven Alkalimetalle tief unter ihrer Zersetzungsspannung ermöglicht. Depolarisierend auf die Abscheidung eines Metalls kann ferner ein sich gleichzeitig in großen Mengen abscheidendes Metall wirken, welches das unedle, bei diesen Potentialen nur in Spuren abscheidbare Metall zudeckt und so immer wieder eine weitere Abscheidung ermöglicht.

Die Depolarisation, welche die Abscheidung eines Metalls durch ein sich gleichzeitig abscheidendes oder durch das Elektrodenmaterial erleidet, hat zur Folge, daß aus einer Lösung, in welcher verschiedene Metallkationen vorhanden sind, keines

---

[1]) APPELBERG, Ztschr. f. anorg. Chem. **36.** 36. 1903; vgl. auch ARNDT und WILLNER, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 216. 1908, wo sich auch die Zersetzungsspannung des $CaCl_2$ und $SrCl_2$ ermittelt findet.

[2]) R. LORENZ, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 753. 1901.

[3]) W. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 41. 1899; vgl. auch J. KOENIGSBERGER, Jahrb. d. Radioakt. **4.** 176. 1907.

[4]) RUER, Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 81. 1903; BENNEWITZ, Ztschr. f. phys. Chem. **72.** 223; BÜRGIN, Diss. Berlin 1911; ARCHIBALD und v. WARTENBERG, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 812. 1911.

[5]) ROBERTS-AUSTEN, Phil. Trans. **187.** 383. 1896.



völlig allein zur Abscheidung gelangt. Die so mitabgeschiedenen Metallmengen sind jedoch in den meisten Fällen analytisch nicht feststellbar, auch der Reststrom, der die Abscheidung bereits sehr geringer Metallmengen unterhalb ihrer Zersetzungsspannung anzeigt, wird am häufigsten durch die gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff verdeckt.

24. Die negative Depolarisation.

Es gibt auch Substanzen, welche dem Elektrolyten zugefügt, ohne mit diesem chemisch zu reagieren, die Stärke des durch das System fließenden Stromes erniedrigen, also als negative Depolarisatoren wirken. Betrachten wir z. B. eine in Schwefelsäurelösung tauchende Palladiumelektrode: Wenn die Elektrode von vornherein eine schwache Wasserstoffbeladung hat und die Stromdichte keine zu große ist, so wird die Polarisation dieser Elektrode eine geringe sein, denn der abgeschiedene Wasserstoff dringt genügend rasch in das Palladium ein und wird so der Grenzfläche Metall/Elektrolyt entzogen. Setzen wir jetzt ein Zinksalz dem Elektrolyten zu, so wird die Polarisation steigen, die Stromstärke entsprechend sinken und es wird ein neuer Vorgang, die Abscheidung des unedlen Zinks an der Kathode einsetzen.[1]) Da eine Elektrode mit allen vorhandenen Ionengattungen ins Gleichgewicht gelangt, so wird sich beim Zinksalzzusatz eine, wenn auch nur verschwindend kleine Zinkmenge an der Elektrode mitabscheiden müssen. Diese Menge genügt bereits, um das Hineingelangen des abgeschiedenen Wasserstoffs in das Palladium (die Reaktion des Palladiums mit den Wasserstoffatomen) zu verlangsamen und dadurch die Polarisation zu erhöhen, wodurch die Mitabscheidung einer etwas größeren Zinkmenge ermöglicht wird usw. Das Zink wirkt also in dem Falle als negativer Depolarisator.

Es sind in der letzten Zeit zahlreiche Fälle bekannt geworden, in denen kathodische Entladungen durch Fremdstoffe verzögert werden, so wird die Abscheidung von Nickel und Eisen durch Zink verzögert[2]) und schon eine Wasserstoffbeladung vermag die kathodische Abscheidung der Eisenmetalle beträchtlich zu hemmen. Diese Erscheinung ist, wie wir auf S. 536 gesehen haben, für das Verständnis des Passiverungsvorganges von größter Bedeutung, denn sie ist die stärkste Stütze der Sauerstoffbeladungstheorie, die ja die Ursache der Verzögerung der Aussendung von Kationen in hypothetischen, aber gerade durch die kathodische Analogie sehr wahrscheinlich gemachten, Sauerstoffbeladungen der Anode erblickt.

Es ist ferner der Nachweis gelungen, daß die geringsten Spuren von Edelmetallen, wie Ag oder Hg, mit einer Kupferoberfläche legiert, ohne das Gleichgewichtspotential zu ändern, deren anodische Polarisierbarkeit um mehr als $^1/_{10}$ Volt erhöhen.[3])

γ) Die Polarisation vom elektrostatischen Standpunkte betrachtet.

25. Die Polarisationskapazität.

Die Tatsache, daß eine polarisierte Zelle im Polarisationsstrome einen Teil der hineingeschickten Energie wieder von sich gibt, läßt sie einem Kondensator vergleichbar erscheinen.[4]) Betrachtet man die Polarisationserscheinungen von diesem mehr elektrostatischen Standpunkte aus, so ergibt sich die Beziehung

---

[1]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 916. 1910.

[2]) F. W. Küster, Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 257, 688. 1900; A. Töpffer, Diss. Breslau 1899; E. P. Schoch und A. Hirsch, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**. 314. 1900; Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 162. 1908; W. Treadwell, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 883. 1911; W. von Escher, Diss. Dresden 1912; und insbesondere F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 85. 1916.

[3]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 520. 1913.

[4]) C. F. Varley, Phil. Trans. **161**. 129. 1872.

$E = \frac{1}{C}\int i\,dt$, wo $C =$ die Polarisationskapazität ist. Wird die Polarisation durch einen Wechselstrom verursacht[1]), so ist, da $i = a \cdot \sin(m\,t)$, wo a die Amplitude, $\frac{m}{2\pi} = N$ die Wechselzahl bezeichnet,

$$E = \frac{a}{C}\int \sin(m\,t)\,d\,t$$

oder

$$E = \frac{a}{m\,C}\sin\left(m\,t - \frac{\Pi}{2}\right).$$

Diese einfache Formel wird jedoch den tatsächlichen, an der Elektrode herrschenden Verhältnissen nicht gerecht[2]); um diesen zu entsprechen, muß vor allem die Verkleinerung und das frühzeitige Eintreten des Konzentrationsmaximums infolge der Diffusion berücksichtigt werden, welche eine Phasenverschiebung ϑ hervorruft, so daß dann

$$E = \frac{a}{m\,C}\sin\left[m\,t - \left(\frac{\Pi}{2} - \vartheta\right)\right]$$

wird.

Die Phasenverschiebung bedingt eine Widerstandsvermehrung der Polarisationszelle, die in dem Energieverlust durch Diffusion begründet ist. Eine Flüssigkeitszelle verhält sich nämlich einem Wechselstrom gegenüber wie ein Widerstand mit dahinter geschalteter Kapazität, wobei sich jedoch der Widerstand stets größer zeigt, als er sich aus den Dimensionen der Zelle und der Leitfähigkeit der Flüssigkeit ergibt, da eben die erwähnte Widerstandsvermehrung $\triangle w$ noch addiert werden muß. Für diese gilt $\triangle w = \frac{\operatorname{tg}\vartheta}{m\,C}$. Setzt man für $\vartheta = 45^0$[3]), so wird $m\,C \triangle w = 1$.

Diese Gesetzmäßigkeiten wurden bei Quecksilberelektroden in H_2SO_4 gesättigt mit Hg_2SO_4, sowie für Silberelektroden in Silbernitratlösung gut bestätigt gefunden[4]), in vielen anderen Fällen[5]), wie in dem der Polarisation an Platinelektroden[6]), war jedoch die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment unzureichend.

Daß die Phasenverschiebung, insbesondere je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten, zwischen 0^0 und 45^0 schwanken und unter Umständen diese Werte auch überschreiten kann, wie auch, daß die Kapazität von der Frequenz nicht stets unabhängig zu sein braucht, folgt aus den Überlegungen der Theorie der Doppelschichtkapazität[7]), die auf den Anschauungen der NERNSTschen Theorie der Lösungstension beruht.

Nach der NERNSTschen Theorie der Lösungstension gehen entweder so viel Ionen aus dem Metall in die Lösung oder schlagen sich umgekehrt aus der Lösung auf dem Metall nieder, bis die elektrostatische Kraft der sich ausbildenden Doppelschicht, deren Belegung in der Lösung eben von Ionen gebildet wird, dem Lösungsdruck und dem osmotischen Druck das Gleichgewicht hält. Die „Theorie der Doppelschichtkapazität“[8]) nimmt an[9]), daß diese Doppelschichtkapazität wesent-

---

1) F. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **148**. 143. 1873.
2) M. WIEN, Wied. Ann. **58**. 37. 1896.
3) E. WARBURG, Wied. Ann. **67**. 493. 1899.
4) E. NEUMANN, Wied. Ann. **67**. 409. 1899.
5) ORLICH, Diss. Berlin 1916.
6) M. WIEN, Wied. Ann. **58**. 37. 1896.
7) F. KRÜGER, Ztschr. f. phys. Chem. **45**. 1. 1903.
8) F. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **148**. 143. 1873.
9) W. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. **3**. 53. 1896.

lich die Polarisationskapazität mitbedingen könne und daß der Polarisationsvorgang sich folgendermaßen gestaltet[1]): Primär wird durch den Strom die Konzentration geändert, damit verbunden ist eine Änderung der Potentialdifferenz. Letztere fordert aber eine Änderung der Belegung der Doppelschicht, die sich allerdings von selbst herstellt, indem Ionen der Lösung entzogen bzw. an sie abgegeben werden. Das hat zur Folge, daß in jedem Falle die Konzentrationsänderung kleiner ist als sie ohne Ausbildung der Doppelschicht sein würde, es muß also mehr Strom hindurch geschickt werden, um dieselbe Konzentrationsänderung herbeizuführen, dieses Mehr ist eben zum Aufladen der Doppelschicht erforderlich. Die Doppelschicht verhält sich also durchaus wie ein Kondensator, dessen durch den Schichtabstand definierte Kapazität wir als konstant betrachten dürfen und deren Wert, wie wir weiter unten sehen werden, etwa 10 Mikrofarad/qcm beträgt. Nun ist der zum Aufladen der Doppelschicht erforderliche Strom gleich $\frac{dQ}{dt}$, wenn Q die Elektrizitätsmenge der Belegung der Doppelschicht bedeutet, und da $Q = C \cdot E$, wenn mit C die Doppelschichtkapazität bezeichnet wird, so ist $\frac{dQ}{dt} = C\frac{dE}{dt}$; als Bedingungsgleichung für $x = 0$ ergibt sich also

$$k\frac{dc}{dx} + C\frac{dE}{dt} = v\,i \;.$$

Da

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dc}\right)_{c = c_0} \frac{dc}{dt} \;,$$

so ist noch

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{RT}{c_0}\frac{dc}{dt} \;,$$

also

$$k\frac{dc}{dx} - \frac{CRT}{c_0}\frac{dc}{dt} = v\,i \;,$$

wo k die Diffusionskonstante, v das elektrochemische Äquivalent bedeutet.

Die Integration der Gleichung führt zu einer allgemeinen Formel für die Kapazität, die im Grenzfalle kleiner Konzentrationen in $\vartheta = 0$; $C =$ unabhängig von m übergeht, empirisch schon früher festgestellt und als Kohlrauschsche Formel[2]) bezeichnet worden ist; im anderen Grenzfalle in $\vartheta = 45^0$; $C = \text{prop.}\ \frac{1}{\sqrt{m}}$ (Warburgsche Formel).

Das heißt soviel, daß bei großen Konzentrationen der Einfluß der Diffusion überwiegt, bei kleinen der der Doppelschichtenkapazität, weil im letzteren Falle die zum Aufladen der Doppelschicht erforderliche Elektrizitätsmenge groß ist im Vergleich zu der für die Konzentrationsänderung notwendigen.

Mit der Änderung der Konzentration kann man in der Tat von einem Grenzfall zum anderen gelangen. Polarisiert man mit Gleichstrom Quecksilberelektroden in Lösungen verschiedener Quecksilbersalze und verkleinert man so allmählich die Konzentration, so zeigt sich die Kapazität mehr und mehr von der Frequenz des Wechselstroms unabhängig und wird bald ganz konstant. Bei Platinelektroden[3]) liegen die Verhältnisse analog.

Zu demselben Werte in den zwei Grenzfällen führt auch eine andere, physikalisch weniger tiefgreifende Anschauung[4]), wonach nur ein Teil der elektrolytischen

---

[1]) F. Krüger, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 1. 1903.
[2]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **148.** 143. 1873.
[3]) Schönherr, Ann. d. Phys. **6.** 116. 1901.
[4]) E. Warburg, Ann. d. Phys. **6.** 125. 1901.

Zersetzungsprodukte der Diffusion verfällt, während ein anderer Teil sich gewissermaßen an der Elektrode kondensiert.

Die Phasenverschiebung bewegt sich jedoch nicht immer zwischen den zwei Grenzwerten von 0^0 bzw. 45^0, sie übersteigt diese Werte z. B. in Lösungen von Quecksilberrhodanid, wo sich auch die Kapazität mit der Frequenz stärker als umgekehrt proportional der Quadratwurzel ändert. Bei stark mit Wasserstoff beladenen Palladiumelektroden[1]) wurde sogar die Kapazität umgekehrt proportional der ersten Potenz der Schwingungszahl und die Phasenverschiebung gleich 90^0 gefunden. Die große Phasenverschiebung und starke Abhängigkeit der Kapazität von der Frequenz wird als durch die endliche Zerfallsgeschwindigkeit der komplexen Ionen bzw. der Reaktion $H_2 = 2H$ bedingt betrachtet. Auch hier können wir wieder zwei Grenzfälle festlegen: Kommt wegen der großen Konzentration der komplexen Ionen der Einfluß der Diffusion neben dem der Reaktionsgeschwindigkeit nicht in Betracht, so ist die Stromstärke lediglich durch die Reaktionsgeschwindigkeit bedingt und wir erhalten die Formel:

$$\frac{dc}{dt} = v\,i = k\,c\,c' - k'\,c''$$

(vgl. den Abschnitt über die Theorie der Oxydations- und Reduktionsvorgänge S. 609ff.), deren Integration eine umgekehrte Proportionalität der Kapazität mit der ersten Potenz der Schwingungszahl und für den Wert der Phasenverschiebung 90^0 liefert; ist die Diffusion vorherrschend, so gilt wieder die bereits behandelte Warburgsche Formel.

Während bei den mit Wasserstoff beladenen Palladiumelektroden der zuerst erwähnte Grenzfall erreicht wird, bewegt sich der Fall der Quecksilberrhodanidlösung zwischen den zwei Grenzfällen, denn die Zerfallsgeschwindigkeit der komplexen $Hg(CNS)_2'$ ist nur eine mäßig langsame.

Die Größe, mit welcher die Phase der Polarisation gegenüber der des Stromes verschoben ist, und die Abhängigkeit der Kapazität von der Frequenz läßt sich also auch zur Messung von Ionenreaktionsgeschwindigkeiten heranziehen.

Die Messung der Kapazität geschieht entweder durch Kompensation[2]) mit einer variablen Selbstinduktion im selben Brückenzweige und unter Verwendung eines Resonanzinstruments oder durch Vergleich mit einer Kondensatorkapazität[3]) im zweiten Zweige mittels eines gewöhnlichen Telephons. Soll die Initialkapazität nicht überschritten werden, so muß die Stromstärke sehr schwach sein, um so schwächer, je größer die Konzentration ist. Als Initialkapazität bezeichnet man die konstante Kapazität, die sich für schwache Beladungen und kurze Beladungszeiten ergibt, während sich sonst die Kapazität nicht konstant, sondern von der Stärke und Dauer der Beladung abhängig zeigt.

Die Doppelschichtkapazität kommt bei der Gleichstrompolarisation nicht in Betracht, da hier die zeitlichen Änderungen der Polarisation zu klein sind, um ihren damit proportionalen Einfluß zur Geltung kommen zu lassen; anders bei der Wechselstrompolarisation, hier läßt sich durch Änderung der Frequenz der Einfluß der Zeit bequem der Messung zugänglich machen.

26. Die gegenseitige Erzeugung von Gleichstrom- und Wechselstrompolarisation.

Eine Gleichstrompolarisation kann unter Umständen als Folge einer Wechselstrompolarisation auftreten und umgekehrt. Im ersten Falle[4]) kommt die Gleichstrompolarisation dadurch zustande, daß eine Verminderung der Ionenkonzentration

---

[1]) M. Wien, Ann. d. Phys. **8.** 372. 1902.
[2]) M. Wien, Wied. Ann. **58.** 37. 1896.
[3]) C. M. Gordon, Wied. Ann. **61.** 1. 1897.
[4]) Ph. G. Gundry, Ztschr. f. phys. Chem. **53.** 177. 1905.

eine größere Veränderung der E.K. veranlaßt als die gleiche Konzentrationsvermehrung, was in der Asymmetrie der Logarithmusfunktion begründet ist. Diese Asymmetrie ist um so stärker, je kleiner die Anfangskonzentration ist. So kommt ein Effekt zustande, der einer Verdünnung des Salzes an der Elektrode gleichwertig ist, obwohl die mittlere Konzentration in Wirklichkeit unverändert bleibt.

Die Umwandlung von Wechselstrom- in Gleichstrompolarisation hat in dem Schlömilch-Kohärer für die drahtlose Telegraphie praktische Bedeutung gewonnen[1]) (vgl. Bd. V).

Da eine polarisierte Elektrode als eine Kapazität aufgefaßt werden kann, folgt, daß galvanische Zellen zu elektrischen Eigenschwingungen angeregt werden können oder, was damit gleichbedeutend ist, daß eine Wechselstrompolarisation durch eine Gleichstrompolarisation hervorgerufen werden kann.

Die mathematische Behandlung des Problems führt zur Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 c'}{d t^2} - a \frac{d}{d t}\left(\frac{d c'}{d x}\right) + b c' = 0 \quad ,$$

wo $c' = c - c_0$. Diese als Grenzbedingung der Diffusionsgleichung für $x = 0$ auftretende Beziehung ist nahe verwandt mit der bekannten Differentialgleichung für die gewöhnlichen elektrischen Schwingungen. Ihre Deutung ergibt, daß, falls der Einfluß der Diffusion gegenüber dem der Doppelschichtbildung überwiegt, also bei großer Konzentration, die Entladung aperiodisch ist; überwiegt dagegen der Einfluß der Doppelschichtkapazität in starkem Maße, so bekommen wir einfach die Schwingungsgleichung der gewöhnlichen elektrischen Schwingungen, worin die Doppelschichtkapazität als Kondensatorkapazität fungiert. Dies ist bei sehr geringen Konzentrationen der Fall. Kommt bei mittleren Konzentrationen der Einfluß von Diffusion und Doppelschichtbildung gleichzeitig zur Wirkung, so geht bei einer bestimmten Konzentration die aperiodische in die periodische Entladung über.

Von der Größe der Selbstinduktion zeigt sich die Entladung in folgendem Sinne abhängig: Bei kleiner Selbstinduktion aperiodische Entladung wegen der dämpfenden Wirkung des Widerstandes, mit wachsender Selbstinduktion das Auftreten von Schwingungen, die bei weiterer Steigerung der Selbstinduktion infolge des wachsenden Einflusses der Diffusion mehr und mehr gedämpft erscheinen.

Werden die Elektroden durch einen Induktionsstoß geladen und die Entladungskurve mit Hilfe eines Pendelunterbrechers aufgenommen, so findet man, daß bei Palladiumelektroden mit steigender Wasserstoffbeladung die periodische in die aperiodische Entladung übergeht und an Quecksilberelektroden in HgS-Lösung ließ sich der Übergang von aperiodischer in periodische Entladung mit wachsender Selbstinduktion deutlich nachweisen; die bei weiterer Steigerung der Selbstinduktion wieder zu erwartende Zunahme der Dämpfung wurde an Platinelektroden in einer geeigneten Lösung aufgefunden.

Die Größe der Kapazität ergab sich zwischen 2000 und 5000 Schwingungen pro Sekunde konstant und für Platinelektroden zu 9, für Palladiumelektroden zu 8, für Quecksilberelektroden zu 13 Mikrofarad/qcm[2]), während aus der Elektrokapillarkurve[3]) für den letzteren Wert sich 26 Mikrofarad berechnen.

Aus der Kapazität der Doppelschicht und der bekannten Potentialdifferenz Metall/Elektrolyt läßt sich die Ladung des Doppelschichtkondensators und so auch die Ionenmenge berechnen, welche Metalle diesseits des absoluten Nullpunkts der Potentialdifferenz Metall/Elektrolyt der Lösung entnehmen bzw. jenseits des Nullpunkts im Sinne der Nernstschen Theorie der Lösungstension in den Elektrolyten entsenden, wobei es sich im ersten Falle um „edlere", im zweiten um „unedlere" Metalle handelt.

---

[1]) F. Krüger, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 530. 1910.
[2]) F. Krüger, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 532. 1910.
[3]) F. Krüger, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 617. 1913.

Eine Silberelektrode zeigt gegenüber einer 1-n. $AgNO_3$-Lösung die absolute Potentialdifferenz von + 1,05 Volt. Nehmen wir für den Wert der Kapazität der Doppelschicht dieser Elektrode 10 Mikrofarad/qcm, für den Wert der Dielektrizitätskonstante 81 an, so ergibt sich für die Ladung der Doppelschicht $1{,}3 \times 10^{-6}$ Coulomb. Diese Elektrizitätsmenge ist an $1{,}4 \cdot 10^{-11}$ Mol $Ag^{\cdot}$ gebunden, so daß die an der Silberfläche der Doppelschicht angehäufte Anzahl von Silberionen $8{,}4 \cdot 10^{12}$ beträgt; eine Silberelektrode von 1 qcm Oberfläche enthält $1{,}7 \cdot 10^{15}$ Atome, so daß nur ein Bruchteil, etwa jedes zweihundertste Atom, der Elektrode von einem der Lösung entnommenen $Ag^{\cdot}$ bedeckt ist.

Eine Zinkfläche, deren Potential gegenüber einer 1-n. Zinklösung − 0,51 Volt (absolut) beträgt, sendet $2 \cdot 1 \cdot 10^{12}$ Zinkionen in die gegenüber liegende Belegung der Doppelschicht, während sich die Fläche selber infolge der Zweiwertigkeit des Zinks mit doppelt so vielen negativen Elektronen belädt. Die Ionenmengen, die zur Ausbildung der Doppelschicht erforderlich sind, bewegen sich demnach stets zwischen sehr bescheidenen Grenzen.[1]

Betrachtet man die Doppelschicht der Elektrode als einen Plattenkondensator, so berechnet sich, für den Wert der Dielektrizitätskonstante wieder den des Wassers vorausgesetzt, für die Dicke der Doppelschicht $7 \cdot 10^{-7}$ cm. Erfahrungen, die im Zusammenhange mit dem Problem der Wasserfallelektrizität gewonnen worden sind[2], wie auch das kataphoretische Verhalten von Kolloiden, sprechen jedoch dafür, daß elektrische Doppelschichten komplizierter aufgebaut sind.[3]

Die Gültigkeit der NERNSTschen Formel läßt s ch auch auf das Innere der Doppelschicht erweitern, wo sich ja sowohl Potential als auch Konzentration von Punkt zu Punkt ändern, wenn man den aus dem BOLTZMANNschen Prinzip folgenden Ansatz $C_1 = C_\infty e^{-\frac{2\varepsilon F}{RT}}$ heranzieht[4], wo C_1 die Konzentration im betreffenden Punkt der Doppelschicht, C_∞ im Innern des Elektrolyten, ε das Potential des Metalles bedeutet. Man findet dann:

$$-E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_{1\infty}},$$

wogegen die NERNSTsche Formel:

$$-E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_1}{C_{1\infty}}$$

ergibt, wo γ_1 die der Lösungstension P entsprechende Konzentration ist. An der Oberfläche der Elektrode, an der $E = E_0$, muß demnach stets diese Konzentration γ herrschen, welche der Lösungstension des Metalles entspricht.

δ) Geschichtliche Entwicklung der Lehre der Polarisation.

27. Ältere Untersuchungen.

Die Erscheinung der Polarisation wurde zuerst von GAUTHEROT[5] im Jahre 1802 beobachtet und dann von RITTER[6], MARIANINI[7], DE LA RIVE[8], MATTEUCCI[9])

[1] Um eine Platinkathode von 1 qcm Oberfläche zu 1 Volt zu polarisieren, genügt die Abscheidung von $9 \cdot 10^{13}$ Wasserstoffatome. (F. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. **148**. 143. 1873.)

[2] P. LENARD, Sitzber. Heidelberger Akad. Abt. 28. 1914.

[3] D. L. CHAPMAN, Phil. Mag. **25**. 475. 1913. Vgl. auch v. LAUE, Jahrb. d. Rad. u. El. **15**. 205, 257. 1918 und Bd. I dieses Handbuchs.

[4] K. HERZFELD, Phys. Ztschr. **21**. 25. 1920.

[5] Vgl. auch OERSTED, Journ. de Phys. **57**. 472. 1803; SUE, Hist. du Galvanisme **1**. 204, Vogts Neues Magazin **4**. 832. 1802.

[6] RITTER, Vogts Neues Magazin **6**. 104. 1803.

[7] MARIANINI, Ann. d. chim. et phys. **36**. 113. 1826; Schweiggers Journ. **49**. 30. 1827.

[8] DE LA RIVE, Ann. d. chim. et phys. **27**. 190. 1825; **37**. 225. 1828; Pogg. Ann. **10**. 190. 1827; **15**. 122. 1829.

[9] MATTEUCCI, Ann. d. chim. et phys. **63**. 256. 1836; **66**. 277. 1837. Vgl. auch OSANN, Pogg. Ann. **79**. 580. 1850; VOLTA, Gilb. Ann. **19**. 490. 1805; GOLDING BIRD, Phil. Mag. **13**. 381. 1838.

u. a. untersucht. Ohm[1]), Fechner[2]) und Poggendorff[3]) haben die Erscheinung der Polarisation einer ausführlichen Untersuchung unterworfen, aber erst Lenz[4]) hat das Wesen dieser Erscheinung klargelegt. Er konnte feststellen, daß die Polarisation mit Zunahme der angelegten E.K. anwächst und dabei einen Grenzwert erreicht, der von der Elektrodensubstanz und der Gasart abhängt, welche sich an der Elektrodenoberfläche abscheidet. Lenz hat auch gefunden, daß die Polarisationsspannung aus zwei Teilen besteht, welche gesondert an den beiden Elektroden auftreten. Demselben Forscher verdanken wir die Erkenntnis, daß man keine besonderen Übergangswiderstände zur Erklärung der Polarisationserscheinungen heranzuziehen braucht, wie das bis dahin angenommen wurde[5]), sondern daß die Polarisation die Folge der Entstehung einer galvanischen Zelle infolge der Anhäufung der Zersetzungsprodukte der Elektrolyse an den Elektroden ist.

Die Untersuchungen von Crova[6]) und F. Exner[7]) haben ergeben, daß beim allmählichen Anwachsen der angelegten E.K. anfangs die Spannung des Polarisationsstromes e dem absoluten Betrage nach gleich der des polarisierenden Stromes E ist, nur daß sie eine entgegengesetzte Richtung hat. Hierbei ist kein merklicher Strom J vorhanden. Anfangend von einem gewissen Werte der angelegten E.K.. bleibt die elektromotorische Gegenkraft hinter der polarisierenden Spannung zurück, von hier an tritt ein merklicher Strom auf und die Elektrolyse beginnt. Nach Crova soll zwischen e und J der folgende Zusammenhang bestehen:

$$e = A - B e^{-\alpha J} ,$$

in welchem A, B, α Konstanten bedeuten. Für $J = 0$ ist $e = A - B$, für $J = \infty$ ist $e = A$. Für Platinelektroden findet Crova als Wert von A etwa 2,7 Volt, als Wert von B ungefähr 0,3 Volt. Ist $E > 2{,}4$ Volt, so erhält man $J > 0$ und e wächst noch weiter bis zu 2,7 Volt, welcher Wert die obere Grenze der Polarisationsspannung darstellt. Nach F. Exner dagegen ist $e = E$, solange E nicht mehr als etwa 2 Volt beträgt; die erstere Größe erreicht ihr Maximum ($e = 2{,}23$ Volt) bei $E = 2{,}5$ Volt. Eine weitere Steigerung von E ruft keine weitere Erhöhung von e hervor.

Die Bestimmung des Maximums der Polarisation, insbesondere an Platinelektroden, aber auch an zahlreichen anderen Elektroden, bildete den Gegenstand einer großen Reihe von Untersuchungen. Die Werte von Wheatstone[8]), Daniell[9]) und Buff[10]) schwankten bei Benutzung von in Schwefelsäure polarisierten Platinelektroden zwischen 2,3 und 3,2 Volt.

Poggendorff[11]) hat mittels einer Wippe den einen oder anderen der beiden in einer Säure polarisierten Platinstreifen mit einem in derselben Säure stehenden, reinen Platinstreifen verbunden und fand dabei den mit Sauerstoff beladenen Streifen ebenso stark negativ wie der mit Wasserstoff beladene gegen den reinen Streifen positiv ist. Er verwendete den unpolarisierten Platinstreifen gewissermaßen als Bezugselektrode und fand — auf diese bezogen — als Maximum der

---

[1]) Ohm, Schweigg. Journ. **59**. 481. 1830; **60**. 32. 1830; **64**. 133. 1830.

[2]) Fechner, Maßbestimmungen, S. 34, 1831.

[3]) Poggendorff, Pogg. Ann. **52**. 497. 1841.

[4]) Lenz, Pogg. Ann. **59**. 203, 407. 1843.

[5]) Ohm, a. a. O.; Fechner, a. a. O.; Poggendorff, a. a. O. und die späteren Untersuchungen von Richarz, Wied. Ann. **39**. 67, 201. 1890; Koch und Wüllner, Wied. Ann. **45**. 476. 1892.

[6]) Crova, Ann. d. chim. et phys. (4) **2**. 365. 1864; vgl. auch Bartoli, N. Cimento **7**. **234**. 1880; Felici, N. Cimento (2) **12**. 115. 1874.

[7]) F. Exner, Wied. Ann. **5**. 338. 1878; **6**. 338. 1879.

[8]) Wheatstone, Phil. Trans. **2**. 315. 1843; Pogg. Ann. **62**. 521. 1844.

[9]) Daniell, Phil. Trans. **2**. 145. 1845; Pogg. Ann. **60**. 387. 1843.

[10]) Buff, Pogg. Ann. **73**. 500. 1848; **130**. 342. 1867.

[11]) Poggendorff, Pogg. Ann. **70**. 179. 1847; vgl. auch Svanberg, Pogg. Ann. **73**. **301**. 1848; Beetz, Pogg. Ann. **78**. 41. 1849; Gangain, C. R. **65**. 462. 1867; Raoult, Ann. de chim. et phys. (4) **2**. 365. 1864; Bartoli, Rivista scientif. industr. 1878; Fromme, Wied. Ann. **12**. **399**. 1881.

anodischen (Sauerstoff) wie der kathodischen (Wasserstoff-) Polarisation den Wert von 1,12 Volt.

Savinow[1]) hat später die Versuche wiederholt, das Polarisationsmaximum in der Lösung von H_2SO_4, NaOH, KOH, Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$ bestimmt und für den Wert der anodischen bzw. kathodischen Polarisation 1,1 bis 1,4 Volt gefunden.

Daß in lufthaltiger Schwefelsäure das Polarisationsmaximum nur 2 Volt beträgt, wurde von F. Exner[2]) beobachtet und mit der vernichtenden, d. h. depolarisierenden Wirkung der Luft auf den kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff gedeutet, die bereits früher von Helmholtz[3]) erkannt worden war. Werden die Elektroden des Voltameters mit den Polen einer Säule von so schwacher elektromotorischer Kraft verbunden, daß sie in gasfreiem Wasser keine dauernde Zersetzung und keinen dauernden Strom hervorrufen kann, so bleibt der Strom im lufthaltigen Wasser bestehen, indem sich der absorbierte Sauerstoff mit einer äquivalenten Menge des Wasserstoffs an der negativen Elektrode verbindet und sich gleichzeitig eine entsprechende Menge Sauerstoff an der positiven Elektrode im Wasser auflöst und letzterer allmählich durch Diffusion zur negativen Elektrode wandert. Bei der Untersuchung dieses als „elektrolytische Konvektion" bezeichneten Vorganges konnte Helmholtz feststellen, daß die Summe der durch die „Konvektion" und durch die normale Elektrolyse an den Elektroden abgelösten und verbundenen Gase den gesamten im Ladungsstrome sich ausgleichenden Elektrizitätsmengen äquivalent ist.

Den Verlauf des Polarisationsstromes hat Witowski[4]) unter der Annahme abzuleiten gesucht, daß bei der Polarisierung von Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure zunächst der Wasserstoff in die negative Platinelektrode nach dem Gesetz der Wärmeleitung eindringt und daß sich zu diesem Vorgange noch der des Konvektionsstromes gesellt.

Bereits im Jahre 1802 hatte Maréchaux[5]) beobachtet, daß bei Vertauschung der Platinelektroden eines Voltameters mit Elektroden aus anderen Metallen die Intensität des durchgeleiteten Stromes wie auch die Menge des in der Zeiteinheit zersetzten Wassers sich änderte. Die Abhängigkeit der Polarisation von der Elektrodensubstanz haben dann Henrici[6]), Poggendorff[7]), Svanberg[8]), Buff[9]), Beetz[10]) u. a. untersucht. Der letztgenannte Forscher fand u. a., daß die Größe der Polarisation von den Dimensionen beider Elektroden abhängt und deshalb die Polarisation der kleineren Elektrode einen beträchtlichen Wert erreichen kann, während die Polarisation der größeren Elektrode sehr klein oder aber völlig unmerklich sein kann. Später haben besonders Pirani[11]), Streintz[12]) und Tafel[13]) auf diesem Gebiete Versuche angestellt.

---

[1]) Savinow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**. 474. 1891.

[2]) F. Exner, Wied. Ann. **5**. 388. 1880; vgl. auch de la Rive, Ann. de chim. et de phys. **35**. 161. 1827; Schönbein, Pogg. Ann. **57**. 35. 1842; Grove, Phil. Mag. **23**. 443. 1843; Cohn, Wied. Ann. **13**. 665. 1881.

[3]) Helmholtz, Berl. Ber. **559**. 1873; Pogg. Ann. **150**. 486. 1873.

[4]) Witowski, Wied. Ann. **11**. 759. 1880.

[5]) Maréchaux, Gilb. Ann. **11**. 126. 1802.

[6]) Henrici, Pogg. Ann. **52**. 391. 1841.

[7]) Poggendorff, Pogg. Ann. **67**. 532. 1846.

[8]) Svanberg, Pogg. Ann. **73**. 304. 1844.

[9]) Buff, Pogg. Ann. **73**. 497. 1848.

[10]) Beetz, Pogg. Ann. **156**. 456. 1875; Wied. Ann. **5**. 1. 1878; vgl. auch Tait, Phil. Mag. (4) **38**. 243. 1869; Parnell, Phil. Mag. (4) **39**. 52. 1869; Dufour, Bull. de la Soc. vaudoise (2) **14**. 63. 1876. Die Polarisation an Quecksilberelektroden ist im Kapitel über Kapillarelektrizität (Bd. I S. 507) besprochen.

[11]) Pirani, Wied. Ann. **21**. 73. 1873.

[12]) Streintz, Wied. Ann. **13**. 659. 1881; **32**. 125. 1887; **33**. 465. 1888; **34**. 751. 1888.

[13]) Tafel, Ztschr. f. phys. Chem. **50**. 641. 1905.

Die früher erwähnten Forscher, sowie Lenz und Saweljew[1]), Sinsteden[2]), Christiani[3]), Macaluso[4]), Schönbein[5]) u. a. haben bei ihren Untersuchungen über Polarisation die Elektrolyte innerhalb weiter Grenzen variiert und den Einfluß des Druckes, des Erschütterns und Erwärmens auf die Polarisation studiert.

Erschütterung der Elektroden ruft eine Verminderung der Polarisation hervor[6]), ebenso wie auch die Temperaturzunahme.[7]) Wenn man, wie Poggendorff zeigte, bei gewöhnlicher Temperatur den Strom eines Groveschen Elementes durch eine mit verdünnter Schwefelsäure beschickte Zersetzungszelle leitet, so beobachtet man keine dauernde Wasserzersetzung; erwärmt man hingegen die Zersetzungszelle auf 100°, so tritt eine stürmische Wasserzersetzung ein.

Schönbein[8]) fand, daß eine momentane Schließung des primären Stromes genügt, um zwei in schwefelsaurem Wasser oder in anderen Lösungen stehende Platindrähte, welche in den Stromkreis eingeschaltet sind, so stark zu polarisieren, daß sie bei ihrer Verbindung mit dem Galvanometer die Nadel desselben zur Ablenkung bringen. Edlund[9]) konnte 14 Jahre später feststellen, daß ein Wasservoltameter, nachdem es $^1/_{50}$ Sekunde mit einer Voltaschen Säule in metallischer Verbindung gewesen war, eine Spannung von 0,57 Daniell aufwies, also die Polarisation ein Viertel ihres Endwertes erreichte. Beetz[10]) wieder fand, daß die Polarisation erst nach sehr langer Zeit verschwindet. Leitet man z. B. noch nach einem Monat durch ein früher polarisiertes Voltameter, selbst wenn es für sich mit dem Galvanometer verbunden keinen Strom mehr zeigt, einen momentanen Strom eines Induktionsapparates in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung wie den polarisierenden Strom, so ist die Intensität desselben im ersten Falle viel kleiner als im zweiten.

Bernstein[11]) ist es mit Hilfe seines rotierenden Rheotoms gelungen, nach je 0,0018 Sekunden die abklingende Polarisation zu messen, und fand dabei, daß die Abnahme der Polarisation mit der Zeit in den ersten Momenten der Größe derselben proportional ist. Beträgt die Polarisation zur Zeit o P, zur Zeit t p, so ist $\ln \frac{P}{p} = a\,t$. Nach längerer Zeit fällt die Polarisation langsamer ab, als der logarithmischen Kurve entspricht.

F. Kohlrausch[12]) fand, daß die Polarisation der Elektrizitätsmenge proportional ist, falls der Stromkreis auf sehr kurze Zeit geschlossen wird und die polarisierenden Ströme schwach sind. Er stellte ferner fest, daß die Abscheidung von $15 \cdot 10^{-8}$ mg H, bzw. $12 \cdot 10^{-7}$ mg O genügt, um eine Platinkathode bzw. Anode von 1 qcm zu 1 Daniell zu polarisieren.

Den Verlauf der Polarisationsströme bei wechselnder Stromintensität hat dann Helmholtz[13]) studiert und dabei die Rolle des okkludierten Wasserstoffs und der Sauerstoffbeladung der Platinanode näher erläutert, während Blondlot[14])

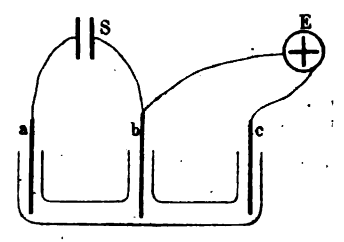
[1]) Lenz und Saweljew, Pogg. Ann. **67**. 497. 1846.
[2]) Sinsteden, Pogg. Ann. **76**. 36. 1849.
[3]) Christiani, Über irreziproke Leitung elektrischer Ströme usw., Berlin 1876.
[4]) Macaluso, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1873, S. 306.
[5]) Schönbein, Pogg. Ann. **46**. 112. 1838.
[6]) Vorsselmann de Heer, Pogg. Ann. **49**. 109. 1840; Helmholtz, Wied. Ann. **11**. 737. 1880.
[7]) Poggendorff, Pogg. Ann. **61**. 619. 1844; Robinson, Transact. Irish Acad. **21**. 297. 1848; Beetz, Pogg. Ann. **79**. 103. 109. 1850; Crova, Ann. de chim. et phys. (3) **68**. 433. 1863; de la Rive, Recherches sur la cause de l'electricite voltaique, Génève 1836; Ann. de chim. et phys. **39**. 297; Pogg. Ann. **15**. 108. 1829; **42**. 99. 1837; W. Schmidt, Pogg. Ann. **107**. 561. 1859; Herwig, Wied. Ann. **11**. 661. 1880.
[8]) Schönbein, Pogg. Ann. **46**. 112. 1838.
[9]) Edlund, Pogg. Ann. **85**. 209. 1852.
[10]) Beetz, Pogg. Ann. **79**. 106. 1850.
[11]) Bernstein, Pogg. Ann. **155**. 177. 1875.
[12]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **148**. 143. 1873; vgl. auch Bartoli, N. Cim. **7**. 234. 1880.
[13]) Helmholtz, Wied. Ann. **11**. 737. 1880.
[14]) Blondlot, C. R. **89**. 148. 1879; Thèse de Docteur, Nr. 460, Paris 1881.



bei seinen Untersuchungen hauptsächlich die Rolle zu klären suchte, welche die Diffusion der Gase in die Elektrode und auch in den Elektrolyten spielt.

Die zur Ermittlung der E.K. dienenden, im Bd. I (S. 468) besprochenen Methoden eignen sich auch zur Bestimmung der E.K. der Polarisation, nur einige Methoden müssen hier erwähnt werden, welche ein rasches Ausschalten des polarisierenden Stromes und gleichzeitiges Einschalten des Polarisationsstromes ermöglichen. Zu den ältesten solchen Einrichtungen gehören die von POGGENDORFF[1]) und die von HOLTZMANN.[2]) Einen wesentlichen Fortschritt bedeutete die elektrostatische Methode von FUCHS[3]), mittels welcher die Polarisation der Elektroden auch während des Durchganges des Stromes bestimmt werden konnte. Die Anordnung von FUCHS zeigt Fig. 299.

Eine horizontale Röhre ist mit drei vertikalen Seitenröhren versehen, in denen sich die Elektroden *a* und *b* befinden, deren Polarisation man zu messen wünscht; *c* ist eine Extraelektrode, sie ist mit dem Elektrometer *E* verbunden; die andere Klemmschraube des Elektrometers wird mit einer der anderen Elektroden *a* oder *b* derart verbunden, daß seine Angaben der Potentialdifferenz zwischen *c* und der betreffenden Elektrode entsprechen. Nehmen wir an, es werde die Potentialdifferenz zwischen *b* und *c* gemessen. Verbindet man dann *a* und *b* mit der Batterie *S*, so ändert sich die Angabe des Elektrometers um einen Betrag, welcher gleich der Polarisation der Elektrode *b* ist. Man kann *a*, *b* und *c* in verschiedene, durch Heber verbundene Gefäße setzen und an Stelle der Elektrode *c* amalgamiertes Zink wählen, welches in eine Lösung von Zinksulfat taucht; in diesem Falle ist die Elektrode *c* unpolarisierbar.



Figur 299.

BRANLY[4]), F. E. NEUMANN[5]) und FÖPPL[6]) haben weitere Anordnungen zur Messung der Polarisation entworfen. Eine kritische Untersuchung der verschiedenen Methoden hat PIRANI[7]) vorgenommen.

Die Polarisation geschmolzener bzw. erhitzter Substanzen hat zuerst HITTORF[8]) beobachtet, die Polarisation am Glase zuerst BUFF[9]) und BEETZ.[10]) Die Polarisation fester Bleihalogenide hat E. WIEDEMANN[11]), TH. GROSS[12]) und W. E. AYRTON[13]), die von Silberhalogeniden F. EXNER[14]), F. BRAUN[15]) und W. KOHLRAUSCH[16]) gemessen. Die erste quantitative Bestimmung der Polarisation führte zuerst BRAUN[17]) aus, die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Polarisation

---

[1]) POGGENDORFF, Pogg. Ann. **61.** 68. 1844.
[2]) HOLTZMANN, Pogg. Ann. **29.** 577. 1854.
[3]) FUCHS, Pogg. Ann. **156.** 158. 1875; vgl. auch GUGLIELMO, Rivisto Scient. industr. **13.** 282. 1881.
[4]) BRANLY, C. R. **74.** 528. 1872.
[5]) Vgl. WILD, Züricher Vierteljahrsschrift **2.** 213. 1857.
[6]) FÖPPL, Wied. Ann. **27.** 189. 1886; vgl. auch J. MÜLLER, Fortschr. f. Phys. 1849, S. 356; die Wippe von SIEMENS, WIEDEMANNS Lehre der Elektrizität, Bd. II, S. 669; FÖPPL, Wied Ann. **27.** 189. 1886.
[7]) PIRANI, Wied. Ann. **21.** 73. 1873.
[8]) HITTORF, Pogg. Ann. **84.** 1. 1854.
[9]) BUFF, Ann. d. Chem. **90.** 257. 1854.
[10]) BEETZ, Pogg. Ann. **92.** 452. 1854.
[11]) E. WIEDEMANN, Pogg. Ann. **154.** 318. 1875.
[12]) TH. GROSS, Berl. Akad. Ber. 1877, S. 500.
[13]) W. E. AYRTON, Phil. Mag. **6.** 132. 1878.
[14]) F. EXNER, Wied. Ann. **6.** 353. 1879.
[15]) F. BRAUN, Wied. Ann. **17.** 593. 1882.
[16]) W. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. **17.** 642. 1882.
[17]) BRAUN, Wied. Ann. **17.** 593. 1882.

L. Poincaré.[1]) R. Lorenz und Szepinski[2]) haben dann die Polarisationserscheinungen in schmelzflüssigen Elektrolyten einer genauen Untersuchung unterworfen, A. Gockel[3]) den Zusammenhang zwischen Polarisation und Stromdichte festgestellt.

28. Die Entdeckung Le Blancs und die daran anschließende Entwicklung unserer Kenntnisse über Polarisation.

Die Frage nach dem Maximum der Polarisation, welche die älteren Untersuchungen auf diesem Gebiete vielfach beherrschte, führte zu keiner Erfassung des wesentlichen Inhalts des Erscheinungsgebietes. Dies ist, soweit es sich um den mehr chemischen Inhalt handelt, Le Blanc[4]) gelungen, als er den Begriff der Zersetzungswerte, der Zersetzungsspannung, einführte und zeigen konnte, daß das Normalpotential eines Metalles mit der Zersetzungsspannung seiner normalen Salzlösung zusammenfällt.

Die Existenz eines bestimmten Zersetzungspunktes hat Berthelot bereits im Jahre 1882 nachgewiesen[5]) und für verschiedene Elektrolyte experimentell bestimmt, er versuchte ferner, die Zersetzungswerte aus thermischen Daten zu berechnen, deren Richtigkeit Le Blanc in Abrede stellte[6]); für die Berechnung gilt dieselbe Überlegung wie für die elektromotorischer Kräfte aus thermischen Daten (vgl. dazu Bd. I, S. 507).

Mit der Le Blancschen Entdeckung war die Anwendbarkeit der Nernstschen Theorie der galvanischen Stromerzeugung auch auf die Erscheinung der Elektrolyse erwiesen und es wurde auch eine erfolgreiche mathematische Behandlung der Polarisationserscheinungen ermöglicht. So folgt z. B. aus der Nernstschen Theorie[7]), daß

$$\frac{dE}{dc} = -\frac{RT}{c}.$$

Je größer die Ionenkonzentration, um so größere Elektrizitätsmengen sind zur Hervorbringung einer bestimmten Konzentrationsänderung erforderlich, um so weniger polarisierbar ist die Elektrode. Ein prinzipieller Gegensatz zwischen polarisierbaren und unpolarisierbaren Elektroden existiert also nicht, vielmehr gibt es zwischen den stark und wenig polarisierbaren Elektroden alle Übergänge. den Grad der Polarisierbarkeit bedingt allein die Konzentration.

Bei mit Sauerstoff oder Wasserstoff beladenen Elektroden liegen die Verhältnisse analog, bei starker Gasbeladung sind sie wenig polarisierbar, bei schwacher Beladung stark. Ursprünglich standen nur die stark polarisierbaren Elektroden im Vordergrund des Interesses. Zu einfachen Gesetzmäßigkeiten und einer klaren Theorie gelangte man hier, wo bei den hohen Polarisationen auch die Elektrolyse zur Geltung kam, nicht. Erst die obige Theorie lehrte die sta k polarisierbaren Elektroden als einen Spezialfall zu betrachten, der zur Erlangung einfacher Verhältnisse keineswegs der günstigste ist. Letzteres ist vielmehr gerade bei den wenig polarisierbaren, den sog. umkehrbaren Elektroden zu erwarten, wo die Art und Weise, wie ein Strom die Ionenkonzentration an einer Elektrode ändert, leicht zu übersehen ist.

Im einfachsten Falle bestimmt die vereinigte Wirkung der Konzentrationsänderung durch den Strom und die Diffusion die jeweilige Konzentration. Diese

[1]) L. Poincaré, Ann. de Chim. et de Phys. (6) **21**. 332. 1890.
[2]) R. Lorenz und Szepinski, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**. 208. 1899.
[3]) A. Gockel, Ztschr. f. phys. Chem. **34**. 529. 1900.
[4]) M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 299. 1891; **12**. 133. 1893.
[5]) Berthelot, C. R. **93**. 661. 1881; **118**. 412. 1894.
[6]) M. Le Blanc, C. R. **118**. 702. 1894.
[7]) Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **3**. 53. 1896.

Erkenntnis wurde lange, bevor die Abhängigkeit der E.K. von der Konzentration theoretisch klargestellt war, von H. F. WEBER[1]) gewonnen und für diese Abhängigkeit eine empirische Formel zugrunde gelegt.

Auf HELMHOLTZ Veranlassung hat dann WITKOWSKI[2]) die Polarisation von Platinelektroden als Diffusionsproblem behandelt.

Für den zwischen Platinelektroden nach eingetretener Polarisation restierenden Strom hat zuerst HELMHOLTZ[3]) die Erklärung gegeben, daß er durch Diffusion der Elektrolysenprodukte bedingt sei. Seine eigentliche Theorie auf Grundlage der modernen Anschauungen ist dann von SALOMON[4]) entwickelt worden. Die bei den SALOMONschen Versuchen störende Konvektion hat erst GRASSI[5]) durch Gelatinieren der Lösung ausgeschlossen. Einen weiteren Fortschritt bedeutete es, als BRUNNER[6]) und insbesondere NERNST und MERRIAM[7]) den Reststrom nicht in absolut ruhender, sondern umgekehrt in stark gerührter Lösung untersuchten. Die Gleichung für den Reststrom lautet hier einfach:

$$J = \frac{C_0 k}{\delta}\left(1 - e^{-\frac{E}{0{,}058}}\right) .$$

Das Glied $e^{-\frac{E}{0{,}058}}$ wird schon bei mäßigen Werten von E neben 1 verschwindend klein, von da an wird also der Reststrom, wie SALOMON zuerst festgestellt hat, von der Spannung unabhängig. BRUNNER hat diesen Strom als Grenzstrom bezeichnet. Kurven, welche die Abhängigkeit des Reststromes von der Spannung wiedergeben, bezeichnet man als Stromspannungskurven, ihre Theorie wurde insbesondere von EUCKEN[8]) ausführlich entwickelt.

Alle bisher erwähnten Untersuchungen gingen von der Voraussetzung aus, daß die Bildung und die Entladung der Ionen unendlich schnell verläuft wie auch die Ionennachlieferung aus den undissoziierten Molekülen. Im späteren Verlaufe der Entwicklung der Lehre von der Polarisation wurde eine immer größere Zahl von Fällen bekannt, in denen die zur Entladung von Ionen erforderlichen Polarisierungen ganz wesentlich höher waren als sie nach dem Ruhepotential des fraglichen Vorganges und der möglichen Polarisation sein konnten.

Nachdem schon v. HELMHOLTZ[9]) und später besonders eingehend CASPARI[10]) ein solches Verhalten für die kathodische Wasserstoffentladung (siehe näheres darüber im Kap. 33) an vielen Metallen nachgewiesen hatte, zeigte E. MÜLLER[11]), daß die elektrolytische Chlorentwicklung aus Alkalichloridlösungen nicht umkehrbar verläuft, trotzdem das Chlorpotential alle Zeichen der Umkehrbarkeit aufwies. Gleiches ergab sich bei den Untersuchungen von BOERICKE[12]) für die anodischen Vorgänge in Alkalibromidlösungen, bei denen von SPITZER[13]) für die Abscheidung von Kupfer und Zink aus komplexen Zyanidlösungen, ferner für die von F. FOERSTER[14]) untersuchte Abscheidung des Eisens aus seinen einfachen Salzlösungen. Bei der Untersuchung des Reststromes an Platinelektroden fanden wieder NERNST

---

1) H. F. WEBER, Wied. Ann. **7**. 469, 536. 1879.
2) WITKOWSKI, Wied. Ann. **11**. 759. 1880.
3) HELMHOLTZ, Wissenschaftl. Abh., Bd. I, S. 823.
4) SALOMON, Ztschr. f. phys. Chem. **24**. 55. 1897; **25**. 365. 1898.
5) GRASSI, Ztschr. f. phys. Chem. **44**. 460. 1903.
6) BRUNNER, Ztschr. f. phys. Chem. **47**. 56. 1904; **51**. 95. 1905; **58**. 1. 1907.
7) NERNST und MERRIAM, Ztschr. f. phys. Chem. **53**. 235. 1905.
8) EUCKEN, Ztschr. f. phys. Chem. **59**. 72. 1907.
9) Vgl. WITKOWSKI, Wied. Ann. **11**. 759. 1880.
10) CASPARI, Ztschr. f. phys. Chem. **30**. 89. 1899.
11) E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 573. 1900; **7**. 750. 1901; **8**. 426. 1902.
12) BOERICKE, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 75. 1905.
13) SPITZER, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 345. 1905.
14) F. FOERSTER, Abhandl. d. Bunsen-Ges. **2**. 1909.

und MERRIAM[1]), SACKUR[2]) und WEIGERT[3]) eine Reihe von Anomalien, die gleichfalls gegen die Annahme sprachen, daß der Entladungsvorgang unendlich schnell verläuft. Den Einfluß, welchen eine solche Verzögerung auf die Stromspannungskurve auszuüben vermag, haben NERNST[4]) und KRÜGER[5]) angedeutet und EUCKEN[6]) näher formuliert.

Die auf diesem Gebiete gewonnenen Einzelerfahrungen wurden jedoch erst gebührend gewürdigt, nachdem LE BLANC[7]) mit Hilfe des Oszillographen, den auch schon ROTHÉ[8]) benutzt hatte, feststellen konnte, daß in den allermeisten Fällen die tatsächlich zu beobachtenden Polarisationen bei der Ionenentladung, wie auch bei der anodischen Lieferung von Metallionen bald beträchtlich größer, bald nur wenig größer sind als sie nach den möglichen Konzentrationspolarisationen zu erwarten wären. Eine Ausnahme bildeten nur die Entladung von Blei und Quecksilber aus ihren einfachen Salzen und die Jodabscheidung[9]) aus saurer Jodkaliumlösung. Bei jenen Untersuchungen und denen D. REICHINSTEINS[10]) zeigte sich, daß bei steigender Stromdichte die Polarisation für die Ionenentladung ähnlich verläuft wie es früher schon F. HABER und R. RUSS[11]) für solche Fälle erkannt hatten, in denen primär vom Strome abgeschiedener Wasserstoff erst durch chemische Einwirkung reduzierbarer Stoffe mit beschränkter Geschwindigkeit der Elektrode wieder entzogen wird. Dieser Analogie entsprechend, bezeichnet man die geschilderte Polarisationsart als chemische Polarisation.

29. Die Polarisation vom elektrostatischen Standpunke betrachtet.

Nach der Ansicht von HELMHOLTZ[12]), HERWIG[13]) und auch MAXWELL[14]) ist die Polarisation durch „schwächere Kräfte", die wir heute Polarisation unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers nennen, durch die Richtung der Wassermoleküle bedingt, welche ihre positiven Wasserstoffatome je nach der Stärke der wirkenden elektromotorischen Kraft mehr oder weniger stark der negativen, ihre elektronegativen Ionen der positiven Elektrode zukehren, ohne daß jene Atome sich wirklich voneinander trennen. In dieser Weise würde das Wasser wie ein Dielektrikum und die Zersetzungszelle wie ein Kondensator wirken, dessen Belegungen die Elektroden sind.

Etwas abweichend von der obigen Vorstellung hat zuerst VARLEY[15]) das polarisierte Voltameter als einen Kondensator betrachtet, bei welchem die Gase an den Elektroden als isolierende Zwischenschicht zwischen den ersteren und dem Elektrolyten wirken. Danach stellt die geladene Zersetzungszelle ein System von zwei Kondensatoren dar.

Die Versuche COLLEYS[16]) haben die Frage im Sinne VARLEYS entschieden.

Die Analogie mit einem Kondensator erwies sich allerdings nur zum Teil als zutreffend, da die Kapazität der Elektroden nicht konstant, sondern von der Stärke

[1]) NERNST und MERRIAM, Ztschr. f. phys. Chem. **53.** 235. 1905.
[2]) SACKUR, Ztschr. f. phys. Chem. **54.** 641. 1906.
[3]) WEIGERT, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 377. 1906.
[4]) NERNST, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **30.** 1553. 1897.
[5]) KRÜGER, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 1. 1903.
[6]) EUCKEN, Ztschr. f. phys. Chem. **64.** 562. 1908.
[7]) LE BLANC, Abhandl. d. Bunsen-Ges. **3.** 1910.
[8]) ROTHÉ, Ann. Chim. Phys. (8) **1.** 215, 289, 433. 1904.
[9]) E. BRUNNER, Ztschr. f. phys. Chem. **56.** 321. 1906; **58.** 1. 1906.
[10]) D. REICHINSTEIN, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 734, 913. 1909; **16.** 916. 1910; **17.** 699. 1911; **18.** 850. 1912; **19.** 384, 520, 672, 914. 1913.
[11]) F. HABER und R. RUSS, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 257. 1904.
[12]) HELMHOLTZ, Pogg. Ann. **150.** 483. 1873.
[13]) MAXWELL, Treatise **1.** 322. 1873.
[14]) MAXWELL, Wied. Ann. **2.** 566. 1877; **4.** 187. 1878.
[15]) VARLEY, Phil. Trans. **161.** 129. 1872.
[16]) COLLEY, Wied. Ann. **7.** 206. 1879.

und Dauer der Beladung abhängig gefunden wurde. Nur für sehr schwache Beladungen und sehr kurze Beladungszeiten ergab sich eine konstante Kapazität, welche BLONDLOT[1]) als Initialkapazität bezeichnete und die mathematisch dadurch definiert ist, daß man sich in der Reihenentwicklung für den Logarithmus der Konzentration auf das erste Glied beschränkt. F. KOHLRAUSCH[2]) hat zuerst die Kapazität statt durch Entladungsversuche mittels Wechselstrom durch Vergleich mit einer Selbstinduktion bestimmt und für die Kapazität der Platinelektrode eines Wasservoltameters 12,9 Mikrofarad/qcm gefunden.

Daß auch Wechselströme eine Polarisation hervorrufen, hatten bereits früher DE LA RIVE[3]), SAWELJEW[4]) und VORSSELMANN, DE HEER[5]) festgestellt.

Erst im Jahre 1896 wurde die experimentelle Seite der Frage von W. WIEN[6]) näher behandelt. Er fand, daß eine Flüssigkeitszelle sich gegenüber einem Wechselstrom wie ein Widerstand mit dahinter geschalteter Kapazität verhält, daß dieser jedoch stets größer ist, als er sich aus den Dimensionen der Zelle und der Leitfähigkeit der Flüssigkeit ergibt.

Dieser Befund wie auch die ähnlichen Feststellungen von OBERBECK[7]), HOPKINSON, WILSON und LYDALL[8]), A. SCOTT[9]), ferner OHRLICH[10]) wurden erst durch die theoretischen Untersuchungen E. WARBURGS[11]) und in manchen Punkten insbesondere F. KRÜGERS[12]) geklärt.

WARBURG hat 1899 seine „Leitungsstromtheorie" aufgestellt, welche auf der Betrachtung fußt, daß die zu einer Elektrode hin transportierte Salzmenge gleich der durch den sich bildenden Diffusionsstrom von ihr fortströmenden ist. Durch die Versuchsergebnisse E. NEUMANNS[13]) veranlaßt, hat fünf Jahre später WARBURG[14]) seine Theorie ergänzt, wobei er dieser die Überlegung zugrunde legte, wonach nur ein Teil der elektrolytischen Zersetzungsprodukte der Diffusion verfällt, während der andere Teil der Elektrode sich auflagert.

Die Theorie KRÜGERS fußt auf der Grundlage der NERNSTschen Theorie der Lösungstension und der HELMHOLTZ-LIPPMANN-NERNSTschen Anschauung über Doppelschichten.

ε) Geschichtliche Entwicklung der Ansichten über Passivität.

30. Die ältesten Untersuchungen.

Die ersten Beobachtungen über den passiven Zustand veröffentlichte im Jahre 1790 JAMES KEIR.[15]) Den Ausgangspunkt seiner Untersuchungen bildet die Einwirkung von Silbernitrat mit einem Überschuß von Salpetersäure auf Eisen mit frischer Oberfläche. Er fand, daß nach einer Weile die Wirkung der Säure auf das Eisen, wie auch die fällende Wirkung des Eisens auf das Silber aufhörte. Er er-

---

[1]) BLONDLOT, C. R. **89.** 148. 1879.
[2]) F. KOHLRAUSCH, Nachr. d. k. Gött. Gesellsch. 1872, S. 453; Pogg. Ann. **148.** 143. 1873.
[3]) DE LA RIVE, Bibl. univers. Nouv. Ser. **14.** 134. 1838.
[4]) SAWELJEW, Pogg. Ann. **73.** 516. 1843.
[5]) VORSSELMANN DE HEER, Pogg. Ann. **53.** 31. 1841; vgl. auch WIETLISBACH, Dissertation Zürich 1879.
[6]) W. WIEN, Wied. Ann. **58.** 37. 1916.
[7]) OBERBECK, Wied. Ann. **19.** 625. 1883; **21.** 129. 1884.
[8]) HOPKINSON, WILSON und LYDALL, Proc. Roy. Soc. **54.** 407. 1894.
[9]) A. SCOTT, Wied. Ann. **67.** 388. 1899.
[10]) OHRLICH, Dissert. Berlin 1896.
[11]) E. WARBURG, Wied. Ann. **67.** 493. 1899.
[12]) F. KRÜGER, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 1. 1903; Ann. d. Phys. **21.** 701. 1906; Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 522. 1910; vgl. auch die Ausführungen W. OSTWALDS, Allgem. Chem. II. 1. 975. 1893; K. SCHREBER, Wied. Ann. **53.** 109. 1894; G. MÖLLER, Ann. d. Phys. **27.** 665. 1908.
[13]) E. NEUMANN, Wied. Ann. **67.** 125. 1899.
[14]) E. WARBURG, Ann. d. Phys. **6.** 125. 1901.
[15]) JAMES KEIR, Phil. Trans. **80.** 359. 1790; vgl. auch WIEDEMANN, Die Lehre von der Elektrizität, Bd. II, S. 810.

kannte auch, daß es sich um eine Veränderung des Eisens handelt und daß diese eine oberflächliche ist.

Eine elektrochemische Deutung der geschilderten Erscheinung versuchte 37 Jahre später Gustav Wetzlar[1]) und ein Jahr später hat Fechner[2]) bereits die E.K. von Ketten, die aus Eisen, Silbernitratlösung, Salpetersäure und Silber aufgebaut waren, gemessen und dabei festgestellt, daß das anfänglich positive Eisen bald negativ gegen das Silber wurde.

Die erste gründliche Erforschung dieses Erscheinungsgebietes verdanken wir Schönbein[3]), von dem auch der Name Passivität herrührt. Seine Untersuchungen erstreckten sich sowohl auf chemisch, wie auf anodisch passiviertes Eisen. Er fand u. a., daß ein an einem Ende erhitzter Eisenstab durch seine ganze Länge passiv wird, wenn das erhitzte und so angelaufene Ende in Salpetersäure entsprechender Konzentration getaucht wird, daß dieses Eisen beliebig vielen Eisenstäben seine Passivität mitteilen kann; es genügt dazu, daß ein geglühter und ein gewöhnlicher Eisenstab an seinem einen Ende verbunden und dann das geglühte Ende zuerst in die Säure getaucht wird. Ersetzt man den durch Glühen seines einen Endes passivierten Eisendraht durch einen Platindraht, so werden die geschilderten Erscheinungen nicht geändert. Die Edelmetalle, Platin und Gold, bedingen durch ihre Gegenwart in verdünnten Säuren die Passivität von mit ihnen verbundenen Eisenstäben. Ein kaum wahrnehmbares Partikelchen Gold vermag einen langen Eisenstab zu schützen. Auch die Aktivierung durch Temperaturerhöhung und durch Wasserstoffbeladung hat Schönbein festgestellt, wie auch das Auftreten periodischer Erscheinungen bei der Passivierung.

Daß auch Nickel und Kobalt passiv werden können, hat erst Nicklès[4]) 1853 nachgewiesen.

31 Begründung und Bekämpfung der Oxydtheorie.

Die älteste Theorie der Passivität, die von Faraday[5]) herrührende sog. Oxydtheorie, besagt: Beim Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure überzieht sich das Eisen mit einer dünnen, dem Auge nicht sichtbaren Oxydhaut, die das Eisen vor weiteren Angriffen von Säuren auch geringerer Azidität schützt.

Unsere Kenntnisse über die Ursache der Passivität wurden in den darauffolgenden 60 Jahren wenig gefördert[6]), erst die Untersuchungen Hit-

---

[1]) Gustav Wetzlar, Schweiggers Journ. f. Phys. u. Chem. **49.** 470. 1827; **50.** 88. 1827; **56.** 206. 1829; Fischer, Pogg. Ann. **6.** 42. 1826.

[2]) Fechner, Schweiggers Journ. f. Phys. u. Chem. **53.** 141. 1828; vgl. auch J. F. Herschel, Ann. Chim. Phys. **54.** 801. 1833.

[3]) Schönbein, Pogg. Ann. **37.** 390. 1836; **38.** 444. 1836; **39.** 342. 1836; **41.** 53. 1837; **43.** 103. 1838; Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff, Basel 1837; vgl. auch Mousson, Pogg. Ann. **37.** 330. 1836; Noad, Phil. Mag. (3) **10.** 276. 1837; (3) **12.** 48. 1838; Herschel, Ann. Chim. Phys. (2) **54.** 87. 1833; Phil. Mag. (3) **11.** 324. 1837.

[4]) Nicklès, C. R. **37.** 284. 1853; Pogg. Ann. **90.** 351. 1853.

[5]) Faraday, Experim. Research. **2.** 244; Phil. Mag. **2.** 54 und 259. 1836; **10.** 172. 1837.

[6]) Kirwan, On Phlogiston, 1789, S. 244; Vanquelin, Scherers Allg. Journ. f. Chem. **3.** 331, 799; Thenard, Ann. Chim. **56.** 59. 1805; Sylvester, Gehlens Journ. Chem. Phys. **1.** 539. 1806; Davy, Gilberts Ann. **51.** 206. 1815; Pfaff, Gilberts Ann. **69.** 84. 1821; Schweiggers Journ. **49.** 452. 1827; Oersted, Ann. Chim. Phys. (1) **22.** 358. 1823; Avogadro, Ann. Chim. Phys. (1) **22.** 361. 1823; Marianini, Schweiggers Journ. **49.** 452. 1827; Schweigger und Seidel, Schweigg. Journ. **53.** 170. 1828; Fischer, Pogg. Ann. **6.** 52. 1826; Van Beek, Pogg. Ann. **12.** 274. 1828; Berzelius, Jahrbuch **8.** 104. 1829; Daniell, Phil. Trans. **126.** 114. 1836; Wartmann, Essai historique sur les phénomènes de l'electrochimie 1838; Maas, Bull. Acad. Bruxelles **6.** 438. 1839; Chateau und Boutmy, Cosmos **19.** 117; Grove, Phil. Mag. **15.** 292. 1839; Pogg. Ann. **49.** 600. 1840; Mousson, Pogg. Ann. **39.** 330. 1836; Andrews, Bibl. univ. Nouv. Ser. **11.** 1837; Millon, Pogg. Ann. **57.** 289. 1842; Phillips, Phil. Mag. (3) **33.** 509. 1848; Martens, Pogg. Ann. **55.** 437. 1842; **61.** 127. 1844; **63.** 412. 1844; Mem. de Bruxelles **19.** 21. 1845; Beetz, Pogg. Ann. **62.** 234. 1844; **63.** 415. 1844; Joule, Phil. Mag. **24.** 108. 1844; Ohm und Leykauf, Pogg. Ann. **63.** 397. 1844; Wöhler, Pogg. Ann. **85.** 448. 1852; Bergmann, Dissert. de diversa Phologisti quantitate

TORFS[1]) brachten einen wesentlichen Fortschritt. Er fand, daß, während eine Chromkathode Jodwasserstoff unter CrJ_2-Bildung langsam zersetzt, eine belastete Chromanode Jod nicht mehr zu binden vermag. Da die Lösung von HJ ganz frei von Luftsauerstoff ist, muß die Passivierung ohne Mitwirkung von Sauerstoff erfolgt sein, kann also nicht durch eine Oxydbildung erklärt werden. Seine Untersuchungen an Eisen ergaben, daß auch bei diesem Metall die Oxydtheorie nicht haltbar sei. Er spricht die Vermutung aus, daß im passiven Zustande ein Zwangszustand der Moleküle vorliegt.

Messung der optischen Reflexionskonstanten passiver und aktiver Oberflächen zwecks Entscheidnng, ob die Passivität von einer Oxydschicht hervorgerufen ist oder nicht, hat zuerst MICHELI[2]) ausgeführt. Er fand verschiedene Reflexionskonstanten für passives und aktives Eisen, wogegen das optische Verhalten einer passiven Chromfläche mit dem einer aktiven völlig übereinstimmte. BERNOULLI[3]), MÜLLER und KOENIGSBERGER[4]), ferner KRASSA[5]) haben gleichfalls das Reflexionsvermögen passivierter Metallflächen untersucht. BERNOULLI fand zwischen aktivem und in Luft oder in Chinon passiviertem Eisen einen Unterschied, während in Salpetersäure passiviertes Eisen gegenüber ersterem keinen solchen aufwies. MÜLLER und KOENIGSBERGER[6]) fanden innerhalb 0,2% dasselbe Reflexionsvermögen für beide Eisenarten und zeigten somit, daß die Dicke einer etwaigen Oxydschicht den doppelten Moleküldurchmesser nicht überschreitet, und zu ähnlichen Resultaten kam F. KRÜGER[7]) bei der Untersuchung der Reflexion im ultraroten Spektralgebiet.

FINKELSTEIN[8]) folgerte aus der Feststellung, wonach eine Zelle, gebildet aus Salpetersäure mit Eisenelektroden, durch einen Kondensator von großer Kapazität, ohne nebengeschalteten Widerstand kompensiert werden kann, daß das passive Eisen mit keiner schlecht leitenden Oxydschicht überzogen ist. C. Mc. CHEYNE GORDON und F. E. CLARKE[9]) fanden dagegen, daß dieses Verhalten nur die in konzentrierter Salpetersäure passivierten Elektroden zeigen und schließen sich der Oxydtheorie an.

Durch andersartige Argumente suchen RUER[10]) HABER und BRUNNER[11]),

---

in Metallis 8. 140; NICKLÈS, C. R. 37. 284. 1853; Pogg. Ann. 90. 351. 1852; WHEATSTONE, Phil. Mag. (4) 10. 143. 1855; HEERER, Mitt. Gewerbever. Hannover 1855, S. 342; OSANN, Pogg. Ann. 76. 498. 1855; WÖHLER und BUFF, Lieb. Ann. 103. 218. 1857; BUFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. 102. 265. 1857; KESTNER, Ann. Chim. Phys. (3) 55. 230. 1859; ANON, Journ. prakt. Chem. 83. 209. 1861; ST. EDINÉ, C. R. 52. 420. 1861; 51. 507. 1860; 52. 930. 1861; 106. 1079. 1888; 109. 304. 1889; HELDT, Journ. prakt. Chem. 90. 266. 1863; BOUTMY und CHATEAU, Cosmos 19. 117. 1861; PERETTI, Dell' Azione chimica dell' Aqua sopra i Soli e Sopra gli Acidi, Rome 1861; ORDWAY, Sillimans Journ. (2) 40. 316. 1865; TOMLINSON, Proc. Roy. Soc. 16. 403. 1868; 17. 240. 1869; 18. 533. 1870; CAILLETET, C. R. 68. 395. 1869; SCHÖNN, Ztschr. f. analyt. Chem. 10. 291. 1871; Arch. des sc. phys. (2) 43. 186. 1871; DUCRETET, Journ. de Phys. 4. 84. 1875; MOISSON, C. R. 84. 1296. 1877; 86. 600. 1878; RAMMANN, Chem. Ber. 14. 1430. 1880; BIBART, Nature 24. 179. 1881; OBERBECK, Wied. Ann. 19. 625. 1883; LAURIE, Phil. Mag. 22. 213. 1886; STREINITZ, Wied. Ann. 32. 116. 1887; 34. 751. 1888; VELEY, Proc. Roy. Soc. 46. 216. 1889; 48. 458. 1890; Journ. Chem. Soc. 60. 525. 1891; NEUMANN, Ztschr. f. phys. Chem. 14. 193. 1896; DITTE, C. R. 110. 573. 1890; 128. 195. 1899; Ann. Chim. Phys. 16. 152. 1898; POLLAK, C. R. 124. 1443. 1897; GRÄTZ, Wied. Ann. 62. 323. 1897; ASKENASY, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 70. 1897.

[1]) HITTORF, Ztschr. f. phys. Chem. 25. 729. 1898; 30. 481. 1899; 34. 385. 1900.

[2]) MICHELI, Arch. sc. phys. nat. 10. 122. 1900.

[3]) BERNOULLI. Diss. München 1913.

[4]) MÜLLER und KOENIGSBERGER, Phys. Ztschr. 5. 413 und 797. 1904; 6. 847. 1905; 7. 796. 1906; Ztschr. f. Elektrochem. 13. 659. 1907; 15. 742. 1904.

[5]) KRASSA, Diss. Karlsruhe 1909; Ztschr. f. Elektrochem. 15. 490 und 981. 1909.

[6]) MÜLLER und KOENIGSBERGER, Ztschr. f. Elektrochem. 13. 659. 1907; Phys. Ztschr. 5. 413, 797. 1904; 6. 847. 1905; 7. 796. 1906.

[7]) F. KRÜGER, Ztschr. f. phys. Chem. 39. 92. 1902.

[8]) FINKELSTEIN, Ztschr. f. phys. Chem. 39. 91. 1901.

[9]) C. Mc. CHEYNE GORDON und F. E. CLARKE, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 769. 1906.

[10]) RUER, Ztschr. f. phys. Chem. 44. 81. 1903; Ztschr. f. Elektrochem. 11. 681. 1905.

[11]) HABER und BRUNNER, Ztschr. f. Elektrochem. 6. 1910.

Haber und Goldschmidt[1]), E. Müller und Spitzer[2]), ferner H. L. Heathcote[3]). die Oxydtheorie zu verteidigen. Ruer findet, daß sich Platin in Schwefelsäure bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom analog verhält wie Blei unter ähnlichen Bedingungen, und folgert daraus, daß Gleichstrom auf Platinanoden in Schwefelsäure die Bildung einer Platinsuperoxydschicht bewirkt, welche die Passivität des Platins hervorruft. Er setzt ferner den Auflösungsvorgang von Platin und passivem Eisen in Parallele.

Haber und Brunner kommen bei der Untersuchung des — aus Eisen und Kohle in Natronschmelze bestehenden — Kohlenelements zum Schluß, daß zum „edlen" Zustand des Eisens eine schützende oxydische Decke unerläßlich ist. Aus der Tatsache, daß Eisen, welches in alkalischen Lösungen durch anodische Polarisation passiviert ist und seine metallische Oberfläche behalten hat, sich auf Zusatz von Halogenionen mit abrollenden Schichten von Hydroxydul bedeckt, schließen Haber und Goldschmidt, daß das passive Eisen von einer Oxydhaut bedeckt ist und daß diese die Passivität verursacht. E. Müller und Spitzer überziehen Platin mit den Oxyden des Kobalts, Eisens und Nickels und finden, daß sich diese Flächen bei der anodischen Polarisation in Natronlauge analog verhalten wie Kobalt, Nickel und Eisen unter denselben Bedingungen.

Neuerdings wird die Oxydtheorie insbesondere von C. W. Bennett und W. S. Burnham[4]) verteidigt.

Der Streit der Gegner und Anhänger der Oxydtheorie konnte erst endgültig entschieden werden, als man den prinzipiellen Unterschied zwischen mechanischer und chemischer Passivität erkannte und feststellte, daß die chemische Polarisation und so auch ihre Folgeerscheinung, die chemische Passivität, ein Reaktionsgeschwindigkeitsproblem ist. Die neueren Theorien des Passivität suchen demnach die Frage zu beantworten, welcher von den verschiedenen, an der Elektrode stattfindenden Teilvorgängen verzögert erfolgt.

32. Die neueren Theorien der Passivität.

Le Blanc[5]) hat als erster den Gedanken geäußert, daß unzureichende Bildungsgeschwindigkeit der Ionen die Passivität verursachen kann. Drückt man z. B. die Bildungsgeschwindigkeit der zweiwertigen Chromionen durch anodische Polarisation des Chroms zurück, so nimmt man dadurch dem Chrom den unedlen Charakter. Le Blanc und Levi[6]) stellten die starke Abhängigkeit der Passivierbarkeit des Nickels von der Temperatur und Stromdichte, ferner von der Natur des Anions fest.

Verschiedene Forscher versuchten die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie in den mannigfaltigsten Richtungen auszubauen. Nach den von Muthmann und Fraunberger[7]), Fredenhagen[8]), dann von F. Foerster[9]), E. Schoch[10]), F. Flade[11]) und D. Reichinstein entwickelten Theorien wirken die Sauerstoffbeladungen

---

[1]) Haber und Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 59. 1906.

[2]) E. Müller und Spitzer, Ztschr. f. anorg. Chem. **50.** 321. 1906; vgl. auch Heathcote, Ztschr. f. phys. Chem. **37.** 368. 1901; Hollis, Cambr. Proc. **12.** 452. 1904; Gordon und Clark, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 769. 1906; Dunstan und Hill, Journ. Chem. Soc. **99.** 1835, 1852. 1911.

[3]) H. L. Heathcote, Journ. Soc. Chem. Ind. **26.** 899. 1907; vgl. auch J. N. Friend, The Corrosion of Iron and Steel, S. 190.

[4]) C. W. Bennett und W. S. Burnham, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 377. 1916.

[5]) Le Blanc, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 472. 1900; Abhandl. d. Bunsen-Ges. Nr. 3. 1910.

[6]) Le Blanc und Levi, Boltzmann-Festschrift, 1904, S. 183.

[7]) Muthmann und Fraunberger, Sitzb. d. Bayer. Akad. **34.** 201. 1904.

[8]) Fredenhagen, Ztschr. f. phys. Chem. **63.** 1. 1908.

[9]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 888. 1911; **22.** 85. 1916.

[10]) E. Schoch, Journ. Phys. Chem. **14.** 719. 1910.

[11]) F. Flade, Ztschr. f. phys. Chem. **76.** 557. 1911; Flade und Koch, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 335. 1912; vgl. auch G. Grube, Trans. Farad. Soc. 1914, S. 12; H. G. Byers und S. C. Langdon, Journ. Amer. Chem. Soc. **36.** 2004. 1915; Newberry, Journ. Chem. Soc. **111.** 470. 1917

in der Metalloberfläche als negative Katalysatoren auf den Vorgang der Aussendung der Metallionen ein.

Namentlich für den Legierungscharakter dieser Gashäute treten MUTHMANN und FRAUENBERGER ein. Diese Forscher haben auch nachgewiesen, daß sowohl aktivierte wie passivierte Metalle diese Zustände an der Luft verlieren und sich auf ein mittleres Potential einstellen und daß ferner eine große Menge anderer Metalle als die bis dahin bekannten[1]; wie Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob und Ruthenium passivierbar und aktivierbar sind. FREDENHAGEN nimmt wieder eine kohärente Sauerstoffbeladung an und desgleichen H. S. ALLEN[2]), während nach SCHOCH, F. FOERSTER und FLADE an solchen Metallen, welche Sauerstoff oberflächlich in Gestalt von Primäroxyden zu lösen vermögen, durch diese Sauerstoffbeladung der Übertritt negativer Ladungen vom Elektrolyten auf die Anode Verzögerungen erleiden kann. Diese Theorien weisen eine, allerdings nur äußerliche, Ähnlichkeit mit der Oxydtheorie auf.

Während REICHINSTEIN[3]) in seiner ersten Theorie die Möglichkeit zuläßt. daß ein System auch unmittelbar anodische Ionen in Lösung zu senden vermag, nimmt er in seiner zweiten Theorie an, daß der Stromtransport durch die Grenzfläche Metall/Elektrolyt hindurch in wässeriger Lösung ausschließlich durch die OH'- und H'-Ionen bewirkt wird.

Eine besondere Rolle bei den Passivierungs- und Aktivierungsvorgängen hat dem Wasserstoff zuerst O. SACKUR[4]) zugesprochen.

F. FOERSTER[5]) hat dann die Ansicht geäußert, daß überhaupt erst die Wasserstoffbeladungen den Eisenmetallen den aktiven Zustand erteilen und daß wasserstofffreies Eisen inaktiv ist. E. GRAVE[6]), A. ADLER[7]), W. RATHERT[8]) und G. C. SCHMIDT[9]) verteidigen diese Theorie, während F. FOERSTER[10]) sich neuerdings der Ansicht angeschlossen hat, daß erst durch Sauerstoffbeladung der passive Zustand der Eisenmetalle veranlaßt wird und Wasserstoffbeladungen nur mittelbar das Inlösunggehen dieser Metalle beschleunigen.

Nach Versuchen GRAVES scheint nur ionisierter Wasserstoff die aktiven Potentiale zu bedingen; und J. STAPENHORST[11]) ist der Nachweis gelungen, daß molekularer Wasserstoff passives Eisen überhaupt nicht zu aktivieren vermag.

Auch die Theorie der allotropen Modifikationen spricht dem Wasserstoff eine katalytische Rolle zu, welche sich in der Beschleunigung der Einstellung des Gleichgewichts zwischen den allotropen Modifikationen des Metalles äußert. Diese von SMITH[12]), ferner SMITH und ATEN[13]) aufgestellte Theorie stellt die von KRÜGER

---

[1]) Über die große Neigung des Tantals, in passiven Zustand überzugehen, siehe HEVESY und SLADE, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 1001. 1912.

[2]) H. S. ALLEN, Chem. News **109.** 25. 1914. — FARADAY kann gewissermaßen auch als Begründer der Sauerstoffbeladungstheorie betrachtet werden, wie aus seinen Erwiderungen auf die Einwände von SCHÖNBEIN und MOUSSON (Phil. Mag. **9.** 61. 1836) hervorgeht, wo er sich folgendermaßen äußert: „. . . Es handelt sich (an der passivierten Oberfläche) um ein sehr empfindliches Gleichgewicht der Kräfte . . . um eine Assoziation (des Eisens mit dem Sauerstoff) ohne Vereinigung . . ."

[3]) D. REICHINSTEIN, Das Adsorptionsvolumen, Zürich 1917.

[4]) O. SACKUR, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 841. 1904; vgl. dazu AUERBACH, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 30. 1905.

[5]) F. FOERSTER, Abhandl. d. Bunsen-Ges., Bd. II, 1909; Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 888. 1911.

[6]) E. GRAVE, Ztschr. f. phys. Chem. **77.** 513. 1911.

[7]) A. ADLER, Ztschr. f. phys. Chem. **80.** 385. 1912.

[8]) W. RATHERT, Ztschr. f. phys. Chem. **86.** 567. 1914.

[9]) G. C. SCHMIDT, Chem. News **109.** 51. 1914.

[10]) F. FOERSTER, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 96. 1916.

[11]) J. STAPENHORST, Ztschr. f. phys. Chem. **92.** 238. 1917.

[12]) SMITH, Ztschr. f. phys. Chem. **88.** 743. 1914.

[13]) SMITH und ATEN, Ztschr. f. phys. Chem. **90.** 723. 1915.

und Finkelstein[1]) zuerst aufgestellte Wertigkeitshypothese auf breitere Grundlagen unter Zuhilfenahme der modernen Anschauungen über Allotropie.

Während nach allen bisher erwähnten Theorien die Entsendung der Kationen seitens der belasteten Anode direkt erfolgt, sollen sich nach den zuerst von O. Sackur[2]) aufgestellten, von P. Schoch und Randolph[3]) und insbesondere von Haber und Zawadzki[4]), im Zusammenhang mit der Untersuchung der Polarisation fester Salze, näher begründeten Anschauungen an der Anode die Anionen primär entladen und erst sekundär mit dem Anodenmetall reagieren. Die Passivität soll nach diesen Forschern im wesentlichen durch die geringe Geschwindigkeit dieser Reaktion hervorgerufen sein.

ζ) Die Überspannung.

Bei der Besprechung der Erscheinung der chemischen Polarisation und Passivität haben wir zahlreiche Fälle der verzögerten Entstehung und Entladung von Ionen kennen gelernt. Der Nachweis der Verzögerung erfolgte durch die Aufnahme von Stromspannungskurven, durch Feststellung der Abweichung des Potentials der stromdurchflossenen Elektrode vom stromfreien Ruhepotential. Man kann jedoch den verzögerten Verlauf von Elektrodenvorgängen auch so feststellen, daß man unmittelbar die Abscheidung des Elektrolysenproduktes als Funktion der Elektrodenspannung beobachtet. Diese Methode eignet sich besonders zum Nachweis der verzögerten Abscheidung gasförmiger Elektrolysenprodukte, denn bereits das Auftreten minimaler Gasmengen an den metallischen Elektroden ist leicht feststellbar. Beobachtet man z. B. die kathodische Abscheidung von Wasserstoff aus einer Säurelösung an verschiedenen Metallen, so findet man, daß die ersten Wasserstoffbläschen bei sehr verschiedenen Potentialen wahrnehmbar sind und daß das so festgestellte Abscheidungspotential des Wasserstoffs von dem in der gleichen Lösung zur umkehrbaren Wasserstoffentwicklung benötigten Potential stark abweicht, wenn man vom Falle des platinierten Platins absieht.

Der Abstand des zum Beginn der Wasserstoffentwicklung wirklich erforderlichen Potentials von dem für diesen Vorgang zu erwartenden Mindestpotential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode wird als die Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Kathodenmaterial bezeichnet. Im analogen Sinne spricht man von der anodischen Überspannung des Sauerstoffs und der Halogene, zuweilen auch von Überspannung der Metalle und definiert sie als den Unterschied zwischen der elektromotorischen Gegenkraft des in Betracht kommenden beliebigen kathodischen (bzw. anodischen) Systems, bestehend aus dem erzeugten kathodischen bzw. anodischen Produkt in der verwendeten Lösung.[5])

33. Die kathodische Überspannung.

Die Größe der Überspannung des Wasserstoffs an verschiedenen Metallen in etwa 1-n. Schwefelsäure zeigt die folgende Zusammenstellung.[6])

---

[1]) Krüger und Finkelstein, Ztschr. f. phys. Chem. **39.** 102. 1902; Diss. Göttingen 1904; vgl. auch W. Müller, Ztschr. f. phys. Chem. **48.** 577. 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 518. 1905.

[2]) O. Sackur, Journ. Phys. Chem. **14.** 719. 1910.

[3]) P. Schoch und Randolph, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 841. 1904; **14.** 607. 1908.

[4]) Haber und Zawadzki, Ztschr. f. phys. Chem. **78.** 228. 1911.

[5]) C. W. Bennett und J. G. Thompson, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 233. 1916.

[6]) Caspari, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 89. 1899; Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **26.** 56. 1901; Coehn und Dannenberg, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 618. 1901; Thiel und Brünning, Ztschr. f. anorg. Chem. **83.** 329. 1913; vgl. auch J. Tafel, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 712. 1905.

	Überspannung in Volt nach			
	Caspari	Müller	Coehn und Dannenberg	Thiel und Brüning
Platiniertes Platin	0,005	0,01	0,0	0,0
Palladium	0,46	0,24	2,6	0,0
Poliertes Platin	0,09	0,07	—	—
Gold	0,02	0,06	0,05	0,016
Silber	0,15	0,05	0,07	0,097
Kupfer	0,23	0,03	0,14	0,135
Nickel	0,21	0,03	0,14	0,138
Retortenkohle	—	—	—	0,143
Eisen	—	—	0,03	0,175
Graphit	—	—	—	0,335
Kadmium	0,48	—	—	—
Zinn	0,53	0,43	—	—
Blei	0,64	0,35	0,36	—
Zink	0,70	—	—	—
Quecksilber	0,78	0,42 (?)	0,44	—
Aluminium	—	—	0,27	—

Während also das Kathodenpotential an platiniertem Platin nur um wenige Millivolt negativer ist als die Wasserstoffelektrode, erreicht dieser Unterschied im Falle des Quecksilbers 0,8 Volt. Auch an Graphit zeigt die elektrolytische Wasserstoffentwicklung eine beträchtliche Überspannung von 0,34 Volt.

Temperaturerhöhung[1]), sowie Aufrauhen der Kathodenoberfläche sind die erfolgreichsten Mittel, die Überspannung zu verringern, aber auch eine Verunreinigung der Kathodenoberfläche durch Spuren eines anderen Metalles mit kleinerer Überspannung, z. B. von Blei durch Spuren von Arsen, Nickel oder Platin erniedrigt die Überspannung auf einen dem verunreinigenden Metalle entsprechenden Wert. So genügt die äußerst kleine Menge Platin, welche der Strom in verdünnter Schwefelsäure aus einer Platinanode überführt, wenn sie an eine Kathode aus Blei oder Kadmium gelangt, das Potential der Wasserstoffentwicklung um $^1/_2$ Volt herabzusetzen.[2])

An einer schwammigen Nickeloberfläche wird Wasserstoff um 0,15 Volt leichter abgeschieden, als an einer glatten Nickelkathode und beim Silber beträgt dieser Unterschied sogar 0,4 Volt.

Die folgenden Zahlen zeigen den Rückgang der Wasserstoffüberspannung mit der Temperatur an einer mit 1 Milliamp./qcm belasteten Kupferkathode.[3])

Temperatur	Überspannung
11,5°	0,33
20,0	0,31
30,0	0,28
45,0	0,27
60,0	0,25

Man kann statt festzustellen, bei welchem Kathodenpotential die ersten Wasserstoffbläschen sichtbar werden[3]), auch durch Aufnahme der Stromspannungskurve das Kathodenpotential ermitteln, bei welchem lebhaftere Elektrolyse einsetzt.[4])

[1]) J. Tafel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2209. 1900; **35**. 1510. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. **34**. 187. 1900; Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 281, 606. 1902; J. Tafel und K. Naumann, Ztschr. f. phys. Chem. **50**. 13. 1904; J. Tafel und B. Emmert, Ztschr. f. phys. Chem. **52**. 349. 1905; **54**. 443. 1906; F. Käufler und E. Müller (Erörterung), Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 633, 681. 1907; **14**. 321, 429, 737, 749. 1908; **16**. 236. 1910.

[2]) J. Tafel, Ztschr. f. phys. Chem. **50**. 641. 1900.

[3]) C. W. Bennett und J. G. Thompson, a. a. O.; H. G. Möller, Ztschr. f. phys. Chem. **65**. 226. 1909; A. Thiel und Breuning, Ztschr. f. anorg. Chem. **83**. 229. 1913.

[4]) E. Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **26**. 1. 1900; A. Coehn und K. Dannenberg, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 609. 1901.

Die Potentiale der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung sind häufig von der Vorgeschichte der Elektrode abhängig. Wir sahen bereits, daß das Aufrauhen der Oberfläche die Überspannung erniedrigt, und da die Wasserstoffentwicklung häufig die Kathodenoberfläche, insbesondere im Falle von Kupfer und Blei, aufrauht, muß notgedrungen in diesen Fällen das Potential der Wasserstoffentwicklung mit der Zeit zurückgehen. Kupfer, Nickel, Zinn und Kadmium, die mit der Zeit einen Höchstwert des Potentials zeigen, weisen später einen langsamen, jedoch dauernden Potentialrückgang auf. Glattes Platin zeigt einen andauernden Potentialanstieg[1]), während das Potential des Wasserstoffs an einer platinierten Platinoberfläche sofort einen konstanten Wert erreicht.[2]) Auch am Quecksilber und rauh gemachten Blei erfolgt die Potentialeinstellung schnell.

Es wurde auch versucht, die kathodische Überspannung als eine periodische Eigenschaft der Elemente zu betrachten.[3]) Wieweit diese Beziehung gilt, ergibt sich aus der Betrachtung der folgenden Zusammenstellung der in Volt ausgedrückten Überspannungen:

In 1-n. H_2SO_4 bei 15°.

Milliamp./qcm	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg	Al	Tl	C	Sn	Pb	Sb	Ta
2	0,34	0,33	0,38	0,70	0,50	0,61	0,18	0,55	0,33	0,44	0,45	0,38	0,39
10	0,36	0,32	0,38	0,71	0,50	0,66	0,11	0,55	0,49	0,47	0,47	0,42	0,40
100	0,33	0,29	0,36	0,75	0,50	0,53	0,19	0,55	0,67	0,49	0,42	0,43	0,42
1000	0,30	0,16	0,34	0,76	0,49	0,29	0,14	0,54	0,80	0,33	0,30	0,40	0,41
2000	0,28	0,10	0,24	0,75	0,48	0,26	0,08	0,53	0,78	0,29	0,28	0,37	0,41

In 1-n. H_2SO_4 bei 15°.

Milliamp./qcm	Bi	Cr	Mo	W	Mn	Fe	Ni	Co	Rh	Ir	Pt	Pd
2	0,41	0,41	0,25	0,28	0,58	0,24	0,29	0,23	0,01	0,18	0,20	0,00
10	0,44	0,41	0,29	0,29	0,59	0,26	0,30	0,24	0,01	0,18	0,16	0,04
100	0,42	0,41	0,30	0,27	0,57	0,27	0,24	0,26	0,02	0,17	0,12	0,07
1000	0,19	0,43	0,29	0,22	0,54	0,27	0,11	0,24	0,01	0,14	0,01	0,05
2000	0,08	0,43	0,28	0,19	0,52	0,26	0,06	0,20	0,00	0,12	0,02	0,02

In 1-n. NaOH bei 15°.

Milliamp./qcm	Cu	Ag	Au	Cd	Tl	C	Pb	Sb	Cr	Mn	Fe	Rh	Ir	Pd
2	0,43	0,35	0,38	0,55	0,42	0,37	0,58	0,62	0,37	0,27	0,28	0,04	0,46	0,38
10	0,49	0,39	0,40	0,64	0,47	0,53	0,67	0,66	0,38	0,30	0,33	0,06	0,62	0,47
100	0,51	0,40	0,42	0,66	0,53	0,70	0,69	0,67	0,39	0,33	0,35	0,08	0,65	0,56
1000	0,50	0,39	0,41	0,66	0,56	0,77	0,67	0,63	0,39	0,37	0,34	0,08	0,64	0,58
2000				0,65	0,55				0,39	0,37		0,07	0,63	0,57

Die verzögerte kathodische Wasserstoffabscheidung ist den zahlreichen, im Kap. 14 behandelten Fällen der chemischen Polarisation an die Seite zu stellen, allerdings weist die Erscheinung der Überspannung eine noch größere Mannigfaltigkeit auf, als die der verzögerten Abscheidung von Metallionen. Diese Mannigfaltigkeit ist einerseits durch die gasförmige Formart des entweichenden Wasser-

[1]) E. Müller und J. Weber, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 958. 1903; vgl. auch J. Tafel, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 641. 1900; A. Beyer, Diss. Dresden 1906.

[2]) F. Foerster und E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 525. 1902.

[3]) E. Newberry, Journ. Chem. Soc. **105.** 2420. 1915; **109.** 1051, 1167, 1359, 1917; **111.** 470. 1917.

stoffs, andererseits dadurch bewirkt, daß während dort die Cu¨ auf Kupferkathoden, die Ag˙ auf Silberkathoden usw. zur Entladung gelangen oder, falls die Kathode aus anderem Material besteht, dieses baldigst mit Kupfer bzw. Silber überzogen wird, gelangt der Wasserstoff an den verschiedensten Kathoden zur Abscheidung, ohne eine Überdeckung der Kathodenoberfläche im obigen Sinne zu bewirken. Je nachdem, welche Bedeutung man diesem Unterschied im Verhalten des zur Abscheidung gelangenden, gasförmigen Wasserstoffs und des festen Metalles beilegt, wird man die Erscheinung der Überspannung „physikalisch" oder „chemisch" zu deuten suchen. Spricht man dem erwähnten Unterschiede prinzipielle Bedeutung zu, so wird man die Ursache der verzögerten Abscheidung in einem gehemmten Entweichen des Wasserstoffgases erblicken, anderenfalls wird man die Erscheinung der Überspannung an die Seite der bereits behandelten Verzögerungserscheinungen stellen und ihre Ursache in der Anhäufung der Elektrolysenprodukte in der Elektrode suchen.

34. Die physikalische Theorie der Überspannung.

Damit ein Gas aus einer Flüssigkeit entweichen kann, muß die Wirkung der molekularen Anziehungskräfte, welche die Blase zurückzuhalten suchen, überwunden werden. Der entladene Wasserstoff wird sich zunächst an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten ansammeln und von den molekularen Anziehungskräften, die zwischen der Kathode und dem Gas einerseits, zwischen dem Elektrolyten und dem Gas andererseits wirken, am Entweichen verhindert werden. Dann wird weiterer Wasserstoff abgeschieden, der gewissermaßen in die bereits vorhandene Grenzwasserstoffschicht hineingepreßt wird; dieser Vorgang wird solange fortschreiten, bis die Wasserstoffhaut zersprengt wird, womit die Wasserstoffentwicklung beginnt. Das Entweichen des Wasserstoffs wird um so leichter stattfinden und somit nach dieser Anschauung die Überspannung um so geringer sein, je kleiner die molekularen Anziehungskräfte zwischen dem Kathodenmetall und dem Wasserstoff bzw. dem Elektrolyten und dem Wasserstoff sind.

Es ist beim Quecksilber, Kupfer und Silber festgestellt worden[1]), daß die Kapillarspannung an der Grenze Gas/Elektrolyt mit der Überspannung in der Tat parallel geht und daß die Überspannung mit wachsendem Randwinkel und mit wachsender Kapillarspannung des Elektrolyten gegen Luft wächst, wie es auch aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Tabelle 18.

Metall	Überspannung	Randwinkel
Platin	0,05 Volt	15°
Nickel	0,32	52
Kupfer	0,42	60
Silber	0,46	64
Zink	0,70	76
Blei	0,77	79
Quecksilber	0,78	79
Eisen!	0,23!	44!

Man sollte nach diesem Befund erwarten, daß sich die Anziehungskräfte besonders stark an idealen glatten Flächen betätigen; man findet dagegen[2]), daß

[1]) H. G. Möller, Ann. d. Phys. **27.** 665. 1908; vgl. auch Ann. d. Phys. **25.** 725. 1908; Ztschr. f. phys. Chem. **65.** 226. 1909.

[2]) F. Foerster, Elektrochemie, 2. Aufl., S. 278.

die eben zur Bildung von Wasserstoffbläschen erforderliche Überspannung beim Blei nur wenig davon beeinflußt ist, ob das Metall poliert oder schwach rauh ist, beim Quecksilber bleibt sogar der Unterschied seiner Überspannung gegenüber der des Platins auch dann erhalten, wenn das Quecksilber im starren Zustande vorliegt[1]), also die ideal glatte Oberfläche der Flüssigkeit verloren hat, ferner bleiben jene Überspannungsbeträge erhalten, auch wenn die Gasentwicklung fortdauert, obgleich eine solche auch die Bildung von Gasbläschen erleichtert.

Die Überspannung sollte nach der geschilderten Anschauung durch solche Zusätze zum Elektrolyten, welche dessen Oberflächenspannung ändern, gleichfalls beeinflußt werden. Setzt man Gelatine oder Gummi zur Schwefelsäure[2]), so wird dadurch das Entweichen von Wasserstoffbläschen an der Kathode tatsächlich erschwert, die Kathodenspannung steigt dagegen nur um etwa $^1/_{100}$ Volt. Daß aber oberflächenaktive Stoffe die Überspannung erhöhen, konnte mehrfach nachgewiesen werden.[3])

Man kann sich den Mechanismus der kathodischen Wasserstoffentwicklung auch so vorstellen[4]), daß die Gashaut die Elektrode umkleidet und das Dielektrikum der elektrischen Doppelschicht verstärkt, welche Doppelschicht sich an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt stets ausbildet (vgl. S. 497) und deren Dicke rund 10^{-7} cm beträgt.[5]) Prallen $H^{\cdot}$, vom Elektrolyten kommend, auf die Gasschicht, so wird ihnen ihre Ladung durch das Dielektrikum hindurch mit Hilfe der der Elektrode erteilten Spannung entzogen, die entstandenen Wasserstoffatome vereinigen sich ohne Verzögerung zu Wasserstoffmolekülen, welche sich an die Gashaut anschließen und dadurch wächst deren Innendruck, bis die Gashaut explosionsartig zerreißt. Dieser Vorgang wiederholt sich dann immer wieder, wobei im Falle solcher Elektroden, an denen die kräftigsten Überspannungen wahrgenommen werden, wie etwa in dem des Quecksilbers, der Innendruck der Wasserstoffhaut sich zu 20 bis 40 Atm. berechnet.

Ein Teil des Wasserstoffs legiert sich auch mit dem Elektrodenmetall; mit dieser allmählichen Änderung der Metalloberfläche geht eine Änderung der molekularen Anziehungskräfte Hand in Hand, womit die zeitliche Veränderlichkeit der Überspannung erklärt werden soll.

Es sei an dieser Stelle auf die Berührungspunkte hingewiesen, welche zwischen der physikalischen Theorie der Überspannung und der Theorie der Passivität bzw. der Ventilwirkung[6]) besteht, nach welcher die Ventilwirkung durch eine isolierende ultramolekulare Haut hervorgerufen ist, innerhalb welcher sich eine dünne Gasschicht befindet, während der passive Zustand durch eine molekulare Haut, oberhalb welcher eine molekulare Gasschicht lagert, zustande kommt.

Es wurde auch die Ansicht geäußert[7]), daß die Überspannung auf eine Schicht von übersättigtem, gelösten Wasserstoff in dem die Elektrode umgebenden Elektrolyten zurückzuführen ist. Vermag die Elektrode große Wasserstoffgaskerne zu adsorbieren, so daß Gasblasen auftreten, so kann die Übersättigung keine hohen Werte erreichen und die Elektrode wird eine niedrige Überspannung zeigen. Metalle mit geringem Adsorptionsvermögen halten kleine Kerne fest und haben hohe Überspannungen.

---

[1]) A. Coehn und F. Neumann, Ztschr. f. phys. Chem. **39**. 353. 1902; Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 591. 1902.

[2]) Ch. Marie, C. R. **147**. 1400. 1908; R. Marc, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 439. 1913; vgl. auch A. Thiel, Sitzb. d. med.-naturw. Ges. Münster 1909.

[3]) Thiel und Breuning, Ztschr. f. anorg. Chem. **83**. 329. 1913.

[4]) F. Haber und R. Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **47**. 270. 1904.

[5]) F. Krüger, Ztschr. f. phys. Chem. **45**. 1. 1903; H. G. Möller, Ann. d. Phys. **27**. 670. 1908; G. Bakker, Ztschr. f. phys. Chem. **61**. 599. 1908.

[6]) G. Schulze, Chem. News **109**. 115. 1914.

[7]) D. A. Mc Innes und L. Adler, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 194. 1919.

35. Die chemische Theorie der Überspannung.

Nach der chemischen Theorie erfolgt die elektrolytische Wasserstoffentwicklung nicht direkt, sondern die entladenen Wasserstoffatome gehen erst über Wasserstofflegierungen hinweg in Wasserstoffgas über. Je nach der Beständigkeit dieser Legierungen wird die Leichtigkeit der Wasserstoffentwicklung an den einzelnen Metallen eine sehr verschiedene sein.[1])

Die Natur der Metallhydride erinnert in manchen Punkten an die der Primäroxyde, denen die Sauerstoffbeladungstheorie eine ausschlaggebende Rolle beim Passivierungsvorgang zuspricht (vgl. S. 535). Auch viele dieser Metallwasserstofflegierungen besitzen eine beträchtliche freie Energie und so sind zu ihrer Bildung besonders hohe Potentiale erforderlich.

Es zeigt sich ein Parallelismus zwischen der Aufnahmefähigkeit der Metalle für Wasserstoff[2]) und der an diesen auftretenden Überspannung. Palladium, an dem praktisch keine Überspannung wahrgenommen wird, nimmt an Wasserstoff nahezu das Tausendfache seines Volumens auf.[3]) Nächst dem Palladium nimmt Tantal Wasserstoff am leichtesten auf, als Kathode in verdünnter Schwefelsäure beladet es sich bis zu 0,3% seines Gewichtes mit Wasserstoff. Den Wasserstoffgehalt der elektrolytisch abgeschiedenen Eisenmetalle, der schon erheblich hinter dem oben erwähnten zurückbleibt, zeigt folgende Zusammenstellung:

Tabelle 19.

Eisen aus[4]) 2,25 n. $FeSO_4$, 0,05 n. H_2SO_4, D_K = 0,016 Amp./qcm			Kobalt aus[5]) 1 n. $CoCl_2$, 0,03 n. HCl, D_K = 0,0125 Amp./qcm		Nickel aus[6]) 1 n. $NiCl_2$, 0,03 n. HCl, D_K = 0,0125 Amp./qcm		
Elektrolysendauer	H-Gehalt in Proz. bei 18°	H-Gehalt in Proz. bei 75°	Elektrolysendauer	H-Gehalt in Proz. bei 18°	Elektrolysendauer	H-Gehalt in Proz. bei 18°	H-Gehalt in Proz. bei 75°
3 Stunden	0,085	0,0096	6 Stunden	0,017	7 Stunden	0,0035	0,0014
5 „	0,064	0,0098	12 „	0,009	35 „	0,0025	—

Die Wasserstoffaufnahme hat zur Folge, daß die Kathode Verbiegungen zeigt. Namentlich an einer Palladiumkathode wird beobachtet, daß sie sich anfangs der Anode zu-, später aber von ihr wegbiegt[7]) und in geringem Maße zeigen diese Erscheinung auch dünne Bleche von Gold, Platin, Silber, Kupfer, Messing, Zinn und Blei.[8]) Die Wasserstoffbeladung hat ferner ein Aufrauhen der Oberfläche zur Folge[9]), wie dies z. B. auch an Bleikathoden bei Belastung mit hoher Stromdichte

[1]) J. Tafel, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 200. 1900; **50.** 649. 1905; G. N. Lewis und R. F. Jackson, Ztschr. f. phys. Chem. **56.** 193. 1907; D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 916. 1910; **17.** 699. 1911; E. Newberry, Journ. Chem. Soc. **109.** 1359. 1916.

[2]) A. Sieverts, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 707. 1910; Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **44.** 2394. 1911; **45.** 221. 1912; Ztschr. f. phys. Chem. **74.** 227. 1910; **77.** 591. 1911.

[3]) C. Hoitsema, Ztschr. f. phys. Chem. **17.** 1. 1895; A. Sieverts, Ztschr. f. phys. Chem. **77.** 612. 1911; **88.** 103. 1914; G. Wolf, Ztschr. f. phys. Chem. **87.** 575. 1914; A. Holt, E. C. Edgar, J. B. Firth, Ztschr. f. phys. Chem. **82.** 513. 1913; über die Veränderungen der physikalischen Konstanten des mit Wasserstoff beladenen Palladiums vgl. W. E. Mc. Elfresh, Proc. Amer. Acad. (Boston) **39.** (14) 1904; F. Fischer, Ann. d. Phys. **20.** 503. 1906; G. Wolf, Ztschr. f. phys. Chem. **87.** 575. 1914; B. Beckmann, Ann. d. Phys. **46.** 481. 1915; X. Hesehus, Journ. de Phys. **9.** 365. 1880; K. R. Koch, Ann. d. Phys. **54.** 1. 1917; G. Tammann, Gött. Ber. 1918. S. 72; E. A. Harding und D. P. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **38.** 2577. 1917; **40.** 1508. 1918.

[4]) F. Foerster, Abhandl. d. Bunsen-Ges. **2.** 57. 1909; vgl. auch R. Lenz, Pogg. Ann. **5.** 242. 1871; F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 410. 1898; H. Lee, Diss. Dresden 1906.

[5]) M. Rassler, Diss. Dresden 1913.

[6]) W. Römmler, Diss. Dresden 1908.

[7]) Th. Graham, Pogg. Ann. **136.** 317. 1869; J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. **136.** 483. 1869.

[8]) Gouy, C. R. **96.** 1495. 1883.

[9]) G. Bredig und F. Haber, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2741. 1898; vgl. auch G. N. Lewis und R. F. Jackson, Ztschr. f. phys. Chem. **56.** 193. 1907.

(0,25 bis 0,5 Amp./qcm) in verdünnter Schwefelsäure beobachtet wird; hieraus kann auf die Bildung von Wasserstofflegierungen geschlossen werden, obzwar der Nachweis eines Wasserstoffgehaltes der Bleikathode nicht gelingt.

Die Wasserstoffbeladung des Bleies, deren Existenz auch aus der Wahrnehmung hervorgeht, daß, wenn man einen Bleiakkumulator von der Ladung abschaltet, nachdem er auch an der Kathode lebhaft zu gasen begonnen hat, ein kurzes heftiges Aufbrausen infolge des Entweichens der Wasserstoffbeladung beobachtet wird[1]), ist eine sehr unbeständige. Der hohe Wert der Überspannung an Blei, Zink, Thallium[2]), Quecksilber usw. hängt mit der Unbeständigkeit ihrer Wasserstoffbeladungen am innigsten zusammen und so ist an den Metallen der Platin- und auch der Eisengruppe, deren kathodisch erzeugte Wasserstofflegierungen nicht momentan, oder wenigstens nicht momentan völlig, zerfallen, nur eine geringe Überspannung vorhanden. Während die Bleikathode des Akkumulators nach Unterbrechung des Ladestromes ihre Wasserstoffbeladung momentan abgibt, entwickelt eine stark geladene Palladiumkathode noch lange nach Stromunterbrechung kleine Mengen Wasserstoff und die anfangs erfolgende lebhafte Wasserstoffentwicklung ist um so stärker, mit je höherer Stromdichte die Kathode belastet war.

Vergleicht man die Wasserstoffmenge, die ein Palladiumblech einmal aus gasförmigem Wasserstoff, dann aber kathodisch polarisiert bei 20° aufzunehmen vermag, so findet man, daß im zweiten Falle 1,15mal mehr Wasserstoff aufgenommen wurde. Aus dieser Feststellung folgt schon, daß die Wasserstoffentwicklung an einer Palladiumkathode kein streng umkehrbarer Vorgang sein kann, ein Teil des kathodisch aufgenommenen Wasserstoffs ist gewissermaßen in die Palladiumkathode hineingepreßt und, um diese Arbeit zu verrichten, muß ein höheres Kathodenpotential erreicht werden, als der umkehrbaren Wasserstoffentwicklung entspricht. Je höher die Stromdichte ist, um so unedler liegt das an der Kathode erreichte Potential. Wird der Strom unterbrochen, so entweicht Wasserstoff aus der Kathode und gleichzeitig geht sein Potential auf edlere Werte herab. Je höher die Stromdichte war und je länger man sie aufrecht erhielt, um so länger dauert die Nachentwicklung des Wasserstoffs und das Herabsinken des Potentials.[3])

Mit Hilfe der chemischen Theorie der Überspannung läßt sich auch die zeitliche Änderung des Kathodenpotentials der Wasserstoffentwicklung erklären, das Verdrängungsprinzip[4]) leistet hier besonders gute Dienste. Nach diesem wird infolge der zeitlichen Zunahme der Wasserstoffbeladung die zur Aufnahme neuen Wasserstoffs verfügbare Menge freien Metalles verringert, dies bedingt aber für jede Stromdichte einen besonderen Zuwachs des Kathodenpotentials, mit dem Wasserstoff in die Elektrode gepreßt werden muß, damit sich in der Zeiteinheit immer so viel vom aufgenommenen Wasserstoff entwickeln kann, als der Stromstärke entspricht. Zerfallen die Hydride nicht zu Wasserstoff und Metall, sondern gehen sie mit der Zeit in stabilere Wasserstoffverbindungen über, die dann in der Elektrode gelöst bleiben, so bewirkt dieser Vorgang gleichfalls eine Verminderung der aktiven, zur Wasserstoffaufnahme befähigten Metalloberfläche. Je langsamer der Vorgang stattfindet, um so langsamer stellt sich ein stationäres Kathodenpotential ein und um so geringer wird die Reproduzierbarkeit der Potentiale, wie das im Falle des Kadmiums, noch mehr in dem des Kupfers und Nickels, ganz besonders aber beim Verhalten einer Platinkathode wahrgenommen wird.

Eine neuerdings entwickelte[5]), gleichfalls „chemische" Theorie der Überspannung behauptet, daß die Überspannung von der Anhäufung von „aktivem",

---

[1]) C. Liebenow, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 73. 1896.
[2]) Zerbes, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 619. 1912.
[3]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 930. 1910.
[4]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 699. 1911; Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, 1916, S. 40.
[5]) C. W. Bennett und J. G. Thompson, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 233. 1916.

also stark reaktionsfähigem Wasserstoff verursacht wird. Der Übergang des H_1 (aktiver Wasserstoff) $\longrightarrow$ H_2 (Wasserstoffgas) beträgt 100000 cal. Wenn während der Umwandlung der gelösten Ionen in Gasmoleküle sich alle Ionen zuerst in aktiven Wasserstoff H_1 verwandeln, welcher sich dann nur unter Wärmeerzeugung zerlegt, und auch die entgegengesetzte Reaktion keine H_1-Bildung in sich einschließt, kann man die 100000 Kal. pro 2 g Wasserstoff als Maß der Irreversibilität des Vorganges ansehen. Dies, in Intensitätseinheiten ausgedrückt, ergibt

$$E = \frac{100000 \cdot 4{,}18}{2{,}96500} = 2{,}1 \text{ Volt} \quad .$$

Es würde demnach unter diesen Bedingungen der maximalen Irreversibilität elektrische Energie von 2,1 Volt größerer Intensität zur Erzeugung von Wasserstoffmolekülen notwendig sein, als es beim umgekehrten Vorgang der Fall ist. Tatsächlich kann dieser maximale Wert nie erreicht werden, da in der umgekehrten Reaktion eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration von aktivem Wasserstoff durchaus notwendig ist; doch geht aus der Berechnung hervor, daß das Zwischenprodukt eine Aktivität genügender Größe besitzt, um die Überspannung zu erklären. Vom aktiven Wasserstoff ist es bekannt, daß er sowohl Kadmium aus einer Kadmiumsulfatlösung wie Zink aus Zinkoxyd abzuscheiden vermag, also wesentlich reaktionsfähiger ist als das Wasserstoffmolekül.

Der große Vorteil der chemischen Theorie ist, daß sie eine nahezu einheitliche Betrachtung der verwandten Erscheinungen der chemischen Polarisation, Passivität und Überspannung ermöglicht; für sie sprechen auch die Erfahrungen, die uns die Untersuchung der anodischen Überspannung liefert.

36. Die anodische Überspannung.

Ebenso wie die kathodische Wasserstoffentwicklung erfolgt auch die anodische Gasentwicklung in den allermeisten Fällen verzögert. Das Auftreten von Sauerstoffbläschen auf platinierten Platinelektroden in 2-n. H_2SO_4 wird bei etwa $\varepsilon_H = +1{,}5$ Volt beobachtet, während das der freien Energie des Sauerstoffs entsprechende Potential bei $\varepsilon_H = +1{,}23$ Volt liegt.[1]) Am glatten Platin[2]) tritt der lebhaftere Stromdurchgang und das Auftreten von Sauerstoffbläschen sogar erst bei etwa $+1{,}7$ Volt ein. Geringer ist die anodische Überspannung an Iridiummohr, wo das Auftreten von Sauerstoffbläschen bei $+1{,}4$ Volt wahrgenommen wird.

Während die kathodische Überspannung in Säuren für eine große Anzahl von Metallen bestimmt werden konnte, kommen als Anoden in Säuren hauptsächlich nur die Metalle der Platingruppe und Gold in Betracht. Will man sich über die Überspannung des Sauerstoffs an anderen als den eben erwähnten Metallen orientieren, so verwendet man einen alkalischen Elektrolyten, in dem alle die Metalle anodisch unangreifbar sind, welche zur Annahme des passiven Zustandes neigen (vgl. S. 524) und da festgestellt wurde, daß die Überspannung an den Platinmetallen und Gold in Alkalilauge ungefähr der in Säure entspricht, liegt es nahe, diesen Parallelismus auch auf die anderen Metalle zu übertragen, aus ihrem Verhalten im alkalischen Elektrolyten auf das in Säurelösung zu schließen.

Für die Überspannung des Sauerstoffs in Alkalilauge an verschiedenen Metallen wurden die folgenden Werte erhalten[3]):

Ni-Schwamm	Ni glatt	Co	Fe	Pt platiniert	Au
+ 0,05	0,12	0,36	0,24	0,24	0,52

[1]) H. v. Helmholtz, Berl. Akad. Ber. 587. 1873; 647. 1883; W. Nernst, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 30. 1547. 1897; M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. 12. 333. 1893; K. Barnewitz, Ztschr. f. phys. Chem. 72. 216. 1910.

[2]) J. B. Westhaver, Ztschr. f. phys. Chem. 51. 65. 1905.

[3]) A. Coehn und Y. Osaka, Ztschr. f. anorg. Chem. 34. 86. 1903.

Es liegen ferner ausführliche Messungen über die anodische Überspannung an technischen Metallproben vor; die bei 15° und bei Anwendung verschiedener Stromdichten erhaltenen Werte sind die folgenden[1]):

A. In 1-n. H_2SO_4.

Miliamp./qcm	Au	Pt	Ag	Pb	Fe	Ni	C
2	0,87	0,85	—	0,91	0,75	—	0,45
10	0,87	0,86	—	0,98	0,75	—	0,61
100	0,82	0,86	0,74	1,05	0,73	0,62	0,83
1000	0,77	0,86	0,74	1,05	0,67	0,68	0,90
2000	0,75	0,85	0,73	1,04	0,63	0,68	0,88

B. In 1-n. NaOH.

Milli-amp./qcm	Au	Pt	Ag	Pb	Fe	Ni	C	Cu	Zn	Co	Sn
2	0,96	0,85	—	0,86	0,44	0,49	0,62	0,57	—	0,54	1,22
10	0,96	0,87	0,70	0,95	0,49	0,57	0,47	0,63	—	0,57	1,35
100	1,01	0,98	0,72	0,95	0,51	0,65	0,79	0,61	1,00	0,56	1,33
1000	1,17	0,70	0,71	0,92	0,52	0,65	0,88	0,58	0,78	0,55	—

Die zeitliche Veränderlichkeit des Potentials der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung ist noch erheblich größer als die der Wasserstoffentwicklung, es geht jene eben mit einer entsprechenden zeitlich fortschreitenden Veränderung der Anodenoberfläche Hand in Hand. Eine polarisierte Platinanode zeigt sogar, in einen anderen Elektrolyten gebracht, einen von dem früheren verschiedenen Wert des Potentials, der demnach von der Vorgeschichte der Elektrode in hohem Maße abhängt.[2])

Temperaturerhöhung erniedrigt auch die anodische Überspannung.[3]) Diese zeigt sich ferner unter Umständen vom Elektrolyten abhängig[4]), schon ein kleiner Zusatz an Chlor-[5]), Brom-[6]) oder Fluorwasserstoffsäure[7]) zur Schwefelsäure erhöht am glatten Platin die Überspannung des Sauerstoffs bis zu $^1/_{10}$ Volt. Während in nicht zu konzentrierter Säuremischung der Salpetersäurezusatz[8]) die Überspannung erhöht, wirkt er in 10-n. oder konzentrierteren Säuremischungen erniedrigend auf diese. In NaOH wirkt die Gegenwart von NO_3' auf das Anodenpotential erhöhend.

Auch bei der anodischen Entladung von Halogenen werden vielfach Verzögerungserscheinungen wahrgenommen. Die Entladung der Cl' verlangt an glatten Platinanoden ein um mindestens 0,5 Volt anodischeres Potential als es bei reversiblem Verlauf dieses Vorganges erforderlich wäre[9]), die Anode weist dabei nicht sofort bei Strombeginn eine so starke Polarisation auf, sondern nimmt diese erst im Laufe des Stromdurchganges an. Sie tritt schneller ein und erreicht höhere Beträge[10]), wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration gering und die Stromdichte hoch ist, sie

[1]) E. Newberry, Journ. Chem. Soc. **109**. 1066. 1916.

[2]) F. Foerster und A. Piguet, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 74. 1904; F. Foerster und E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 527. 1902; H. v. Wartenberg und E. H. Archibald, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 812. 1911; O. Reitlinger, Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 261. 1914.

[3]) P. Stähelin, Ztschr. f. phys. Chem. **69**. 259. 1908.

[4]) E. Müller und A. Scheller, Ztschr. f. anorg. Chem. **48**. 112. 1905.

[5]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 85. 1916.

[6]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 780. 1904.

[7]) G. Schellhaass, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 121. 1908.

[8]) E. Müller und F. Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 920. 1905.

[9]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 573. 1900; **7**. 750. 1901; **8**. 426. 1902.

[10]) Luther und Brislee, Ztschr. f. phys. Chem. **45**. 216. 1903; Pfleiderer, Ztschr. f. phys. Chem. **68**. 49. 1909.

wird also von den gleichen Momenten begünstigt, welche auch die an sich schon geringe Löslichkeit von Platinanoden in Salzsäure vermindern[1]), also der Erlangung des passiven Zustandes des Platins förderlich sind. Den Chlorionen ähnlich verhalten sich bei der Entladung an glattem Platin die Bromionen[2]), nur ist der Betrag der hier auftretenden Polarisation geringer, er erreicht gewöhnlich nur etwa 0,3 Volt.

An platinierten Anoden läßt sich Cl′ reversibel entladen, aber nur bei kleiner Stromdichte und saurer Lösung, so für $D_A = 0{,}0016$ Amp /qcm bei $\varepsilon_H = + 0{,}95$ Volt.[3]) Unter sonstigen Bedingungen tritt aber auch bei der Chloridelektrolyse an platinierter Platinanode eine zeitlich ansteigende Polarisation auf.

Von Wichtigkeit für die Beurteilung der Ursache der Überspannung ist, daß sich eine Anode, die vorher in verdünnter Schwefelsäure vorpolarisiert war, ganz anders verhält als eine kathodisch vorbehandelte Anode. An den letzteren sauerstofffreien Elektroden setzt das Potential weit tiefer ein, steigt aber etwas schneller an, als an einer schon mit Sauerstoff beladenen, also anodisch vorbehandelten Elektrode.[4])

Da Platinschwarz, wie wir wissen, bei anodischer Sauerstoffentwicklung sich unter stetig ansteigendem Potential zeitlich fortschreitend mit Sauerstoff belädt, und zwar in Gestalt von Primäroxyden, wie PtO_3 und dem daraus entstehenden stabilen PtO_2 oder PtO, die mit dem feinverteilten Metall der Elektrode einphasige Systeme von stetig veränderlicher Zusammensetzung bilden[5]), so erscheint es durchaus wahrscheinlich, daß es jene Sauerstoffbeladungen sind, welche auch bei der Chloridelektrolyse die anodische Potentialsteigerung hervorrufen.

Die Polarisation an gasentwickelnden Elektroden wird vielfach auf die Arbeitsgrößen rein physikalischer Natur zurückgeführt, welche der Vorgang des Entweichens von Glasbläschen zwischen Elektrode und Elektrolyt veranlaßt. Daß das aber hier keine ausschlaggebende Rolle spielt, lehrt der Umstand, daß auch ohne jede Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs eine Verzögerung der Halogenentladung eintreten kann, sofern an der Elektrode nur eine Sauerstoffbeladung entstehen kann.

Bei der Chloridelektrolyse ist es nicht möglich, diese Bedingungen sicher zu verwirklichen; auch bei der Elektrolyse wenigstens neutraler Bromidlösungen geht es nicht an. Dagegen bietet die Elektrolyse der Jodkaliumlösungen hierfür ein geeignetes Untersuchungsfeld. Die Entladung der Jodionen kann sich auch völlig reversibel vollziehen[6]), doch nur in saurer Lösung, in der die Konzentration der OH′ gegenüber der der J′ verschwindend klein ist. Anders ist es in alkalischer Lösung. Da eine Anode unter dem Einfluß des Stromes sich ja mit allen im Elektrolyten vorhandenen Anionen ins Gleichgewicht zu sezten hat, so muß bei dem zur Jodentladung erforderlichen, in der Nähe von + 0,5 Volt liegenden Anodenpotential sich auch eine der Formel $\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k \cdot c_0}{(C_{\mathrm{OH}})^2}$ entsprechende Sauerstoffbeladung auf der Anode einstellen. Diese reicht zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs noch nicht aus, da dazu in 1-n. alkalischer Lösung ein mindestens um 0,2 Volt anodischeres Potential erforderlich ist; sie ist aber außerordentlich viel höher als z. B. in 1-n. jodwasserstoffsaurer Lösung. Sie genügt auch in der Tat, um auch bei der Entladung der Jodionen eine beträchtliche, zeitlich ansteigende Polarisation hervorzurufen[7]), die einen um so größeren Betrag erreicht, je höher die

---

[1]) F. Haber und S. Grinberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **16.** 446. 1898; F. Bran, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 197. 1902.

[2]) Boericke, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 71. 1905.

[3]) A. Nobis, Dissert. Dresden 1909, S. 36.

[4]) A. Tenne, Dissert. Dresden 1913.

[5]) F. Foerster, Ztschr. f. phys. Chem. **69.** 336. 1910; ebenda **22.** 89. 1916; G. Grube, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 625. 1910.

[6]) Haber und Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 316. 1904; E. Brunner, Ztschr f. phys. Chem. **58.** 1. 1907.

[7]) F. Herrschel, Dissert. Dresden, Leipzig 1912.

OH'-Konzentration des Elektrolyten und je höher die Temperatur ist. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß diese Reaktionswiderstände auf den durch die Entladung der OH' dem Platin erteilten Beladungen mit Sauerstoff bzw. Sauerstoffverbindungen des Platins beruhen. Dieser Schluß wird durch die Tatsache bestätigt, daß eine anodische Vorpolarisierung des platinierten Platins das Potential und seinen zeitlichen Anstieg bei der anodischen Entladung der J' sehr beträchtlich steigert.[1])

37. Die Theorie der anodischen Überspannung.

Die bei der Verfolgung der anodischen Überspannung gemachten Erfahrungen stützen sehr wesentlich die bereits besprochene chemische Theorie der Überspannung, die auch eine weitgehende Ähnlichkeit mit der Theorie der Passivität zeigt, die als Sauerstoffbeladungstheorie bezeichnet wird (S. 535). Bei der Verfolgung der anodischen Überspannung an Platin zeigt sich das Anodenpotential von der Vorbehandlung der Elektrode, ob diese vorher anodisch oder kathodisch polarisiert war, weitgehend abhängig; es macht diese Erfahrung, wie auch der stetige Potentialabfall, welchen Platinanoden nach Stromunterbrechung zeigen[2]), es sehr wahrscheinlich, daß der unmittelbare Übergang der auf der Elektrode entladenen Sauerstoffatome in gasförmigen, molekularen Sauerstoff: $2O \longrightarrow O_2$ mit beschränkter, jedenfalls geringerer Geschwindigkeit verläuft, als die ist, mit der die Sauerstoffatome auf das Anodenmaterial wirken und von diesem als Sauerstoffgas wieder abgeschieden werden.[3]) Die dabei sich bildenden Sauerstoffverbindungen müssen wegen der stetigen Veränderlichkeit der Sauerstoffpolarisation in der Elektrodenoberfläche in wechselnder Konzentration, etwa als feste Lösung oder als Adsorptionsverbindung, auftreten. Diese Verbindungen hätten hier als Vermittler der Sauerstoffentwicklung zu dienen, sie müssen also auch Sauerstoffgas freiwillig entwickeln können. Aber nur dadurch, daß sie dies mit beschränkter Geschwindigkeit tun, können sie den abgeschiedenen Sauerstoff in der Elektrode ansammeln. Indem ihre Konzentration in der Elektrodenoberfläche steigt, wird auch die Konzentration der mit ihnen sicherlich im Gleichgewicht verbleibenden Sauerstoffatome, so klein sie sein mag, zunehmen und das Potential positiver machen. In einem von der Art des Oxyds, also auch des Elektrodenmaterials bestimmten Maße werden sie sich in der Elektrodenoberfläche anreichern. Mit der Konzentration der Sauerstoffverbindungen steigt aber auch die Geschwindigkeit, mit der die Elektrode Sauerstoffmolekeln abscheiden kann. So tritt allmählich, nicht plötzlich mit steigendem Anodenpotential Entwicklung von Sauerstoffbläschen ein. Ihre Grenze findet eine solche Anreicherung des unbeständigen Oxydes in der Elektrodenoberfläche immer dann, wenn seine Zersetzung zum gasförmigen Sauerstoff die gleiche Geschwindigkeit erlangt hat wie seine Bildung aus den vom Strome abgeschiedenen Sauerstoffatomen.

Wir haben uns in den sauerstoffentwickelnden Elektroden stationäre Zustände vorzustellen, in denen unbeständige Verbindungen in wechselnder Konzentration auftreten. Oxyde der geschilderten Art sind in der Tat bekannt, so die des Kupfers[4]), des Nickels[5]), des Kobalts[6]) und des Platins.[7])

[1]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 89. 1916.

[2]) F. Haber, Ztschr. f. anorg. Chem. **51.** 356. 1906; R. Lorenz und H. Hauser, Ztschr. f. anorg. Chem. **51.** 81. 1906; R. Lorenz, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 781. 1908; E. Bose, Ztschr f. Elektrochem. **15.** 11. 1909; F. Foerster, Ztschr. f. phys. Chem. **69.** 236. 1909.

[3]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 286.

[4]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 133. 1907; Ztschr. f. anorg. Chem. **54.** 417. 1907; E. Müller und F. Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 25. 1907.

[5]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 414. 1907; P. Stähelin, Ztschr. f. phys. Chem. **69.** 241. 1909; E. Müller und F. Spitzer, Ztschr. f. anorg. Chem. **50.** 349. 1906.

[6]) C. Tubandt, Ztschr. f. anorg. Chem. **45.** 368. 1905.

[7]) L. Wöhler und W. Frey, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 129. 1909; L. Wöhler, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 773. 1909; Ztschr. f. phys. Chem. **62.** 670. 1908; G. Grube, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 628. 1910; **16.** 627. 1910.

Als eine besonders wichtige Stütze der geschilderten Anschauung dient der Nachweis der Verzögerung der Entladung der Halogenionen durch anodische Sauerstoffbeladung der Platinanoden. Allerdings ist es möglich, deren Rolle im Gegensatz zu der obigen Schilderung so zu deuten, daß die Platinsauerstoffverbindungen als poröse Deckschichten die Anode bedecken und die Polarisation dadurch bewirken[1]), daß sie die Entladung der Anionen auf die in den Poren dem Elektrolyten zugänglich gelassenen kleinen Teile der Anodenfläche beschränken, es ist jedoch unwahrscheinlich, daß die sehr geringen anodischen Sauerstoffbeladungen, welche die Jodentladung aus alkalischer Lösung begleiten, genügen sollten, Platinschwarz mit einer für beträchtliche Polarisation ausreichenden Deckschicht von Platinoxyden zu überziehen. Der Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Deutungen entspricht völlig dem zwischen der Oxydtheorie und der Sauerstoffbeladungstheorie der Passivität (S. 545). Wie dort läßt sich auch hier die Entscheidung dadurch erbringen, daß man den Vorgang nur als einen speziellen Fall der chemischen Polarisation betrachtet und somit von der richtigen Erklärung verlangt, daß sie auch für den parallelen kathodischen Vorgang stichhaltig sei. Zur Erklärung der Verzögerung, welche die kathodische Abscheidung etwa der Eisenmetalle aufweist, kann die Deckschichtentheorie ebensowenig herangezogen werden, wie zur Erklärung der Überspannung, welche bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung wahrgenommen wird.

38. Historischer Überblick.

Das Problem der Überspannung hat zuerst NERNST[2]) in Angriff genommen; aus den Messungen CASPARIS[3]) schloß er, daß für die leichte Abscheidung der Gase in Blasenform ihre Löslichkeit in der Elektrode wesentlich sei. Während CASPARI das Potential beobachtet hatte, welches zur Abscheidung des ersten Bläschens nötig war, nahmen COEHN und DANNEBERG[4]) die Stromspannungskurve auf. LUGGIN, ferner HABER und RUSS[5]), haben eine Deutung der Überspannungserscheinungen versucht, welche später von H. MÖLLER[6]) ausgebaut und experimentell begründet wurde.

Auch TAFEL[7]), G. N. LEWIS[8]), W. OSTWALD[9]), NUTTON und LAW[10]); F. KAUFLER[11]) und E. MÜLLER[12]), THIEL und BRÜNING[13]), CRABTREE[14]), RICHARDS[15]) u. a. haben sich mit dem Problem der Überspannung beschäftigt.

Den Einfluß des Druckes auf die Überspannung untersuchte TH. WOLF[16]) und fand die Überspannung von diesem unabhängig. Dagegen zeigte sich nach den Untersuchungen CARRARAS[17]), der auch äthyl- und methylalkoholische Lösungen bei seinen Untersuchungen verwendete, die Überspannung vom Lösungsmittel abhängig.

---

[1]) PFLEIDERER, Ztschr. f. phys. Chem. **68**. 49. 1909.
[2]) W. NERNST, NERNST und DOLEZALEK, Ztschr. f. Elektrochem. Theor. Chem., 3. Aufl.; **6**. 549. 1899.
[3]) CASPARI, Ztschr. f. phys. Chem. **30**. 84. 1899.; vgl. auch ROCZKOWSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **15**. 267. 1894.
[4]) COEHN und DANNEBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 609. 1900.
[5]) HABER und RUSS, Ztschr. f. phys. Chem. **47**. 257. 1904.
[6]) H. MÖLLER, Ann. d. Phys. **25**. 725. 1908.
[7]) TAFEL, Ztschr. f. phys. Chem. **34**. 200. 1900; **50**. 712. 1905.
[8]) G. N. LEWIS, Ztschr. f. phys. Chem. **56**. 193. 1906.
[9]) W. OSTWALD, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 39. 1899; Allgem. Chem. II. **1**. 985.
[10]) NUTTON und LAW, Trans. Far. Soc. **3**. 50. 1907.
[11]) F. KAUFLER, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 633. 1907; **14**. 321. 1908.
[12]) E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 681. 1907; **14**. 429. 1908.
[13]) THIEL und BRÜNING, Ztschr. f. anorg. Chem. **83**. 329. 1913.
[14]) CRABTREE, Trans. Far. Soc. **9**. 125. 1913; Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 521. 1913.
[15]) RICHARDS, Trans. Far. Soc. **9**. 140. 1913.
[16]) TH. WOLF, Ztschr. f. phys. Chem. **48**. 87. 1904.
[17]) CARRARA, Ztschr. f. phys. Chem. **69**. 75. 1909.

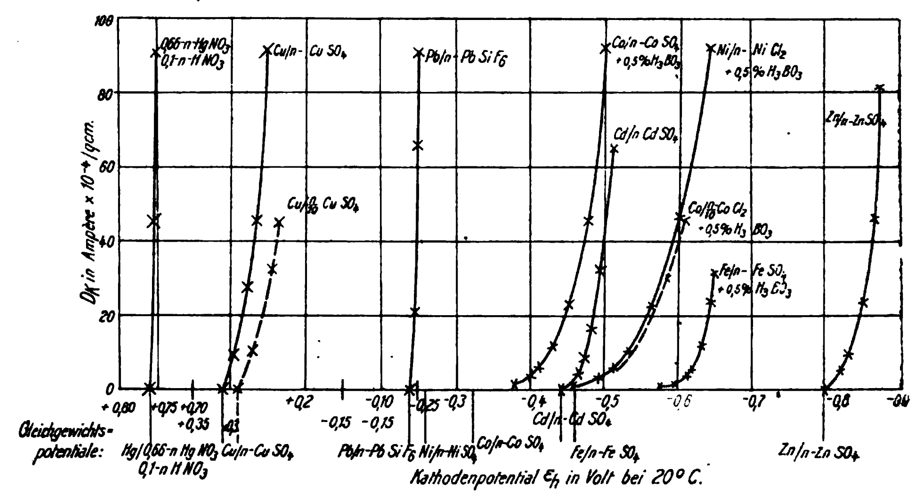
Pring[1]) untersuchte den Einfluß von dünnen Schichten eines Fremdmetalles auf die Überspannung.

Während die Theorie von Möller die Überspannung als Folgeerscheinung der molekularen Anziehungskräfte betrachtet, wird die chemische Theorie der Überspannung außer den bereits erwähnten von C. W. Bennet und J. G. Thompson und insbesondere von F. Foerster[2]) und seinen Mitarbeitern vertreten.

III. Das allgemeine Verhalten der Elemente bei ihrer kathodischen Abscheidung.

39. Der Verlauf der Stromdichtespannungskurven.

Das Kathodenpotential einer unpolarisierbaren Elektrode ändert sich beim Stromdurchgange nicht. Zeichnet man für eine solche Elektrode das Kathodenpotential als Abszisse, die Stromdichte als Ordinate auf, so bekommt man eine



Figur 300.

mit der Ordinate parallel laufende Gerade. Solche gerade verlaufende Stromdichtepotentialkurven finden wir nur in den seltensten Fällen, so bei der Quecksilber- oder Bleiabscheidung aus ihrer Nitratlösung.[3]) Wie wir bei der Besprechung der kathodischen Verzögerungserscheinungen gesehen haben, verlaufen alle übrigen kathodischen Metallabscheidungen verzögert, so daß wir hier je nach der Größe der Verzögerung mehr oder minder gekrümmte Stromdichtespannungskurven zu erwarten haben. In allen diesen Fällen genügt es demnach nicht, das Ruhepotential der Kathode — das stromfreie Kathodenpotential des zur Abscheidung gelangenden Metalles — zu kennen und die eventuelle, leicht berechenbare Konzentrationspolarisation infolge unvollkommener Rührung in Betracht zu ziehen, um das Verhalten der stromdurchflossenen Elektrode und somit den gesamten kathodischen Vorgang zu überblicken, vielmehr muß dazu vorher die gesamte Stromdichtepotentialkurve empirisch ermittelt worden sein.

Die Figg. 300 und 301[4]) enthalten eine Schar von Stromdichtepotentialkurven, die bei 20° C. aufgenommen sind.

[1]) Pring, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 255. 1913; Pring und Curzon, Trans. Far. Soc. **7.** 237. 1912.

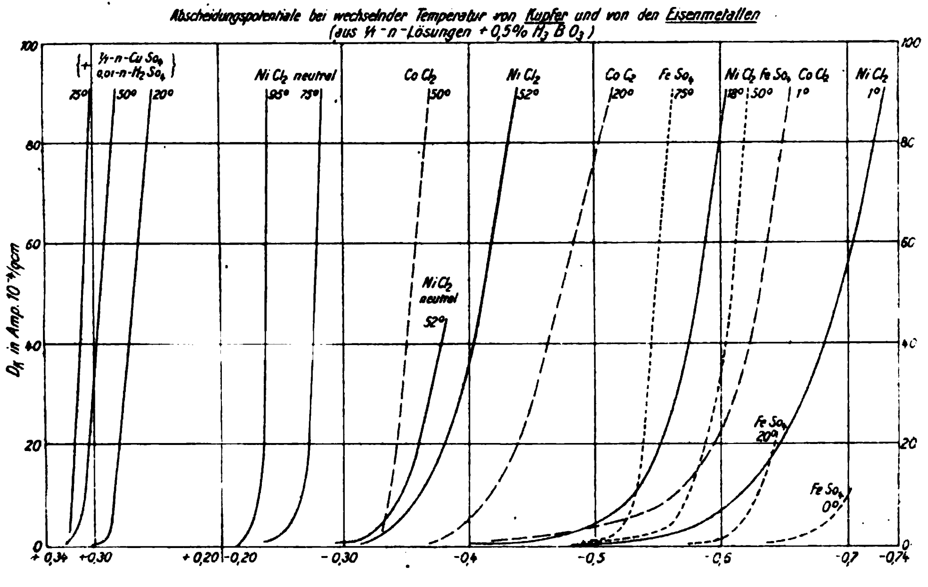
[2]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl.

[3]) Le Blanc, Abhandl. d. Bunsen-Ges. **3.** **1910.**

[4]) F. Foersters Elektrochemie der wässerigen Lösungen, 2. Aufl., S. **305** entnommen.

Man sieht, daß die $Cu/CuSO_4$, $Cd/CdSO_4$ und $Zn/ZnSO_4$-Kurven eine nennenswerte Krümmung aufweisen; noch stärker gekrümmt verlaufen die Stromdichtepotentialkurven im Falle der Eisenmetalle. Insbesondere im letzterwähnten Falle liegt das Kathodenpotential der belasteten Elektrode wesentlich höher, d. h. kathodischer, als das der unbelasteten. Das hohe Kathodenpotential ist aber gleichbedeutend mit einem hohen, meistens zu vermeidenden Energieverbrauch; es kann ferner die Folge haben, daß die Entladung einer anderen vorhandenen Ionenart ermöglicht wird, die das Ergebnis der Elektrolyse stört.

Die Verzögerung des Kathodenvorganges und somit die Krümmung der Stromdichtepotentialkurve kann am einfachsten durch Erhöhung der Temperatur verringert werden. Namentlich bei den Eisenmetallen ist diese Wirkung, wie aus



Figur 301.

den Kurven der Fig. 301[1]) hervorgeht, eine außerordentlich kräftige; ihre Erklärung wird durch die Überlegung gegeben, daß, wie jede Reaktionsgeschwindigkeit, so auch die an der Kathode gehemmt verlaufenden und so die chemische Polarisation hervorrufenden Vorgänge (S. 517) durch die Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Auch durch Änderung des Elektrolyten kann die Stromdichtepotentialkurve wesentlich beeinflußt werden. So genügt es, das Bleiazetat[2]) durch Bleinitrat zu ersetzen, um die gekrümmte Stromspannungspotentialkurve der Bleiabscheidung in eine Gerade umzuwandeln. Je gekrümmter die Kurven verlaufen, um so geringer ist im allgemeinen die Wirkung der Zusammensetzung des Elektrolyten auf den Verlauf der Kurve.[3])

Aus der starken Abnahme der chemischen Polarisation mit der Temperatur folgt, daß bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, die ja stets bei erhöhter Temperatur erfolgt, gerade Stromspannungskurven zu erwarten sind. Derartige Untersuchungen sind sowohl in schmelzflüssigen Elektrolyten, wie auch in organischen Lösungsmitteln noch ausständig.

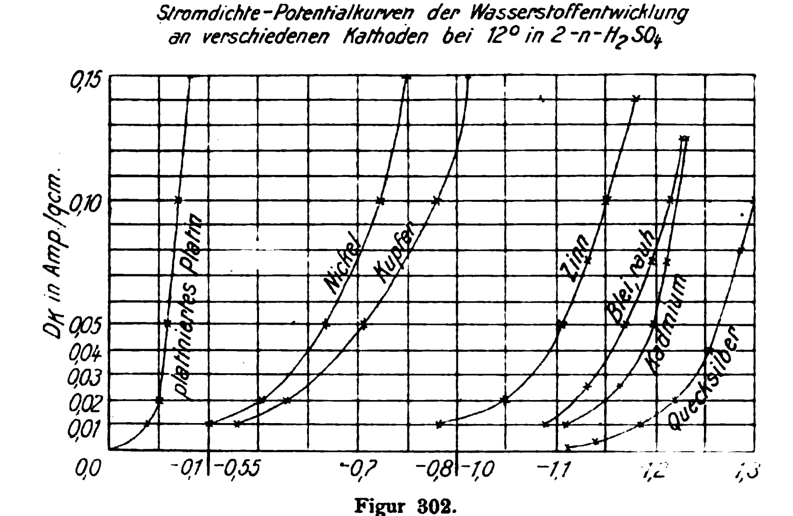
---

[1]) F. Foersters Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 305.

[2]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 928. 1910.

[3]) F. Foerster und F. Blankenberg, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 564. 1907; J. Früh, Dissert. Dresden 1911.

In hohem Maße vom Kathodenpotential abhängig zeigen sich die Stromspannungskurven der Wasserstoffabscheidung. Während an platiniertem Platin, wo auch die Überspannung äußerst gering ist (S. 567), der Verlauf der Stromdichtepotentialkurve ein steiler ist, zeigen die Kurven der Fig. 302[1]) einen stark gekrümmten Verlauf. Sie können steiler gestaltet werden durch Aufrauhen der Oberfläche, oder ganz besonders durch Anwendung von schwammigen Metalloberflächen, die ja auch auf die Überspannung erniedrigend wirken (s. S. 567). So braucht an einer Bleischwammelektrode eines Akkumulators bei den gewöhnlichen Betriebsstromdichten die Wasserstoffentwicklung mindestens 0,3 Volt weniger, als an schwach



Figur 302.

aufgerauhtem Bleiblech. Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an verschiedenen Kadmiumoberflächen festgestellt.[2])

Ein besonderes Interesse kommt den Elektrolysen zu, bei welchen sich die Kathode im Gasraum befindet. Wählt man als Elektrolyten ein Metallsalz mit fällbarem Kation, z. B. $CuSO_4$, so findet man eine Metallabscheidung an der Grenzfläche des Elektrolyten gegen den Gasraum.[3])

40. Die gleichzeitige Abscheidung mehrerer Ionenarten.

Dieser Fall ergibt sich besonders häufig bei der Elektrolyse wässeriger Salz- oder Basenlösungen, die ja mindestens zwei Kationenarten, nämlich Metallkationen und Wasserstoffionen enthalten. Bei der Elektrolyse von Salzen der edleren Metalle, auch noch bei der des Kupfers, wird die Wasserstoffabscheidung zumeist völlig vermieden und sogar Wismut[4]) und Antimon[5]) kann in schwefelsaurer Lösung bei kleiner Stromdichte mit theoretischer Ausbeute abgeschieden werden. Ist das in der Lösung vorhandene Kation das eines unedlen Metalls, wie es die Alkalimetalle, die Erdalkalien, Beryllium, Magnesium, Aluminium, die der Skandium-

[1]) J. Tafel, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 641. 1900; vgl. auch J. Roszkowski, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 279. 1894.

[2]) A. Beyer, Dissert. Dresden 1906.

[3]) Gubkin, Ann. d. Phys. **32.** 114. 1887; vgl. auch Klüpfel, ebenda **16.** 574. 1905; E. Bose, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 588. 1904; Makowetzky, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 217. 1911; F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 485. 1914.

[4]) R. Goebel, Dissert. Dresden 1912.

[5]) C. Sprent, Dissert. Dresden 1910.

reihe, das Titan, Zirkonium oder Thorium sind, so wird wieder fast stets nur Wasserstoff bei der Elektrolyse entwickelt.

Während im zuerst erwähnten Falle eine Wasserstoffentwicklung durch Anwendung verdünnter Salz- und konzentrierter Säurelösungen erzielt werden kann, führt im zweiten Falle auch das Herunterdrücken der Wasserstoffionenkonzentration auf einen minimalen Wert zu keiner Metallabscheidung, denn bei einer Entladung der wenigen $H^{\cdot}$ bleiben die zugehörigen OH' an der Kathode zurück und da die Hydroxyde der meisten obengenannten Metalle in Wasser schwer löslich sind, wird durch Eintritt der Wasserstoffentwicklung an der Kathode sehr bald das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindungen überschritten und es scheiden sich bei der Elektrolyse vieler der oben erwähnten Salze an der Kathode statt der Metalle deren Hydroxyde aus neutraler Lösung ab, wodurch die Konzentration der Metallionen dicht an der Kathode stark sinkt und das Verhältnis Metallkation/$H^{\cdot}$, das eben durch Anwendung neutraler, statt saurer Lösungen erhöht werden sollte, auf den in saurer Lösung herrschenden Wert erniedrigt wird. Aus gesättigter Aluminiumchloridlösung gelingt es allerdings, bei Anwendung einer mit 10000 bis 15000 Touren/Min. rotierenden Kathode mit hoher Stromdichte ganz kleine Mengen von Aluminium niederzuschlagen.[1]) Das Aluminium kann auch aus Lösungen von $AlBr_3$ in Äthylbromid[2]) abgeschieden werden, und durch Elektrolyse in Pyridin oder Azeton gelöster Lithiumsalze[3]) kann auch metallisches Lithium zur Abscheidung gebracht werden, während sich für die Zinkdarstellung Lösungen von $ZnCl_2$ in Azeton[4]) besonders eignen.

Die Hydroxyde der Alkalien sind leicht löslich und so gelten hier die obigen Überlegungen nicht, man kann hier sogar Lösungen der Elektrolyse unterwerfen, deren Wasserstoffionenkonzentration, wie die der 1-n. Alkalilauge, nur 10^{-14} Grammion pro Liter beträgt. Dieser Wasserstoffionenkonzentration entspricht am platinierten Platin ein Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs von $\varepsilon_H = -0{,}8$ Volt, also ein um mehr als 2 Volt edlerer Wert, als die Abscheidung der Alkalimetalle fordert, deren Normalpotential gleich 3,3 Volt (Na), 3,5 Volt (K), bzw. 2,9 Volt (Rb) ist.[5]) Wohl gelangen trotz den hohen Abscheidungspotentialen die Alkalimetalle aus wässeriger Lösung auf Quecksilberkathoden zur Abscheidung, doch wirkt hier das Quecksilber depolarisierend (s. S. 547).

In den bisher behandelten Fällen konnte die elektrolytische Wasserstoffentwicklung entweder weitgehend eliminiert werden oder aber war sie völlig vorherrschend; bei der Elektrolyse von Salzen, deren Metalle weder als sehr „edel", noch als sehr „unedel" bezeichnet werden können, laufen Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung so wie stets Hand in Hand. Die quantitative Ausbeute an Metall bzw. Wasserstoff wird hier in hohem Maße von der Überspannung abhängen, welche die Wasserstoffentwicklung an der betreffenden Kathode aufweist. Betrachten wir z. B. die Elektrolyse von sauren Zinksulfatlösungen: An einer glatten Kupferkathode wird, entsprechend stark — mit 0,01 Amp./qcm — polarisiert, das Zink noch aus einer 2-n. H_2SO_4-, 2-n. $ZnSO_4$-Lösung abgeschieden; auf schwammigem Kupfer, wo die Überspannung geringer ist, nicht mehr.

Um auf einer Platinkathode auch Wasserstoff abzuscheiden, braucht die Lösung nur ganz wenig sauer zu sein. Daß trotz der geringen Überspannung des Wasserstoffs an Platin die ein viel unedleres Potential verlangende Abscheidung von Zink stattfinden kann, ist der negativen Depolarisation zu verdanken, welche die Wasser-

[1]) S. A. Tucker und E. G. Thomssen, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **15.** 497. 1909.
[2]) Plotnikow, Journ. f. phys. Chem. **8.** 548. 1904.
[3]) Lasczinski und v. Gorski, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 290. 1899; Kahlenberg, L'Industrie Electrochimique, 1900, S. 97; vgl. auch Hevesy, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 672. 1910.
[4]) Patten, Journ. phys. Chem. **8.** 548. 1904.
[5]) G. N. Lewis und Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **32.** 1459. 1910; G. N. Lewis und Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **34.** 119. 1912; G. N. Lewis und Argo, Journ. Amer. Chem. Soc. **37.** 1983. 1915.

stoffabscheidung an Platin dadurch erfährt, daß auf diesem, wenn auch nur in minimalen Mengen, stets Zink mitabgeschieden wird. Die bei der Elektrolyse der nur schwach sauren $ZnSO_4$-Lösung neben bedeutenden Wasserstoffmengen auftretenden sehr geringen Zinkmengen reichern sich im wirksamen Elektrodenvolumen an und, da die Aufnahmefähigkeit des Zinks für Wasserstoff unvergleichlich geringer als die des Platins ist, verkleinern sie dadurch den für die Wasserstoffaufnahme zur Verfügung stehenden Raum des wirksamen Elektrodenvolumens und erschweren dadurch die Wasserstoffabscheidung am Platin. Die gleiche Strommenge kann jetzt nur dann durch unser System fließen oder, was damit praktisch gleichbedeutend ist, die gleiche Wasserstoffmenge kann in der Zeiteinheit nur dann abgeschieden werden, wenn der Wasserstoff im wirksamen Elektrodenvolumen auf eine höhere Konzentration als vorher gebracht wird, dies kann aber nur erfolgen, wenn das Potential der Wasserstoffabscheidung, das Kathodenpotential, steigt. Dadurch wird die Elektrode stärker mit Zink beladen, das Potential steigt weiter und so geht es fort, bis reines Zink auf der Kathode sich befindet. Die Richtigkeit dieser Anschauung wurde durch oszillographische Untersuchungen nachgewiesen[1]), namentlich, daß nicht etwa eine Verminderung der $H^{\cdot}$ an der Kathode durch das Zinksulfat den allmählichen Potentialanstieg hervorruft, da dieser beim Ersetzen des Zinksulfats durch Kaliumsulfat ausbleibt.

Nicht immer hat eine die Metallabscheidung begleitende Wasserstoffentwicklung eine wesentliche Änderung des Abscheidungspotentials zur Folge. Bei der Elektrolyse einer zyankalischen Kadmiumlösung[2]) bleiben, wenn nur die Lösung nicht zu sehr verdünnt ist, die Potentiale nicht fern dem Gleichgewichtspotential — das für die Elektrode $Cd/{}^1/_{20}$-n. $CdCy_2$, ${}^3/_{10}$-n. KCN, $\varepsilon_h = -0{,}85$ Volt beträgt — und bewegen sich auf der steil ansteigenden Kurve der Kadmiumabscheidung aufwärts, wobei, infolge der bei kleinen Stromdichten nur geringen Neigung der Kurve der Wasserstoffentwicklung am Kadmium, die Stromausbeute an Metall mit höherer Stromdichte steigt; erst in der zehnfach verdünnten Lösung springt bei gesteigerter Stromdichte das Potential auf die Kurve der Wasserstoffentwicklung über und eine weitere Steigerung der Stromdichte hat einen Rückgang der Stromausbeute zur Folge.

Während die Überspannung die kathodische Wasserstoffentwicklung häufig erschwert und so die Ausbeute der Metallabscheidung verbessert, wird wieder in allen Fällen, wo die Entladung der metallischen Kationen verzögert erfolgt, in erster Linie bei den Metallen der Eisengruppe, durch diesen Umstand die Ausbeute der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung erhöht. Wollen wir hier die Metallausbeute verbessern, so haben wir die Temperatur zu erhöhen. Die Temperaturerhöhung vermindert ganz bedeutend die der Entladung dieser Ionen entgegenstehenden Hemmungen, wohl erniedrigt sie auch die Überspannung der Wasserstoffentwicklung, die jedoch an den Eisenmetallen keinen erheblichen Wert erreicht. Die mit steigender Temperatur zunehmende Stromausbeute der Eisenmetalle geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor, die sich auf 1-n. Metallkonzentration in Sulfatlösung und $D_K = 0{,}009$ Amp./qcm bezieht.[3])

Tabelle 20.

Metall	Konzentration der freien H_2SO_4 in Äquiv./Liter	Stromausbeute in % bei				
		+ 1°	20°	50°	75°	95°
Ni	0,01	21	40 (16°)	80	84	87
Co	0,03	76	73	94	—	—
Fe	0,0075	—	55	60	80	86

[1]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 934. 1910.
[2]) A. Brunner, Dissert. Zürich 1907; vgl. auch J. Früh, Dissert. Dresden 1910.
[3]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 315.



Um die Eisenmetalle auch bei Zimmertemperatur mit einer besseren Stromausbeute abscheiden zu können, muß die Wasserstoffionenkonzentration sehr niedrig gehalten werden, wie sie etwa durch Zusatz von 1—2% Borsäure zur Salzlösung erreicht wird. Vermeidet man bei der Elektrolyse auch diesen minimalen Zusatz an $H^{\cdot}$, so werden bei unedleren Potentialen als $\varepsilon_H = -0{,}41$ Volt — dem Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs gegenüber dem reinen Wasser — das nur zu leicht bei solchen Elektrolysen erreicht wird, Wasserstoffionen des Wassers kathodisch abgeschieden, dadurch werden entsprechend viel OH' in der Lösung frei, welche die Entstehung von unlöslichem Eisenhydroxyd ermöglichen. Dieser Niederschlag geht leicht in das Kathodenmaterial über, welches dann dunkel, oxydhaltig erscheint.

Ein ähnliches Verhalten wie die Eisenmetalle zeigt auch das Chrom.[1])

Daß an einer Kathode jede vorhandene Kationenart, wenn auch in noch so geringer Menge, zur Abscheidung gelangt, konnte bei der Untersuchung der elektrolytischen Abscheidung von Radiometallen gezeigt werden, wo der Nachweis der abgeschiedenen Metallmengen mit Hilfe der außerordentlich empfindlichen radioaktiven Methoden erfolgt.[2]) Zu solchen Versuchen eignet sich vielfach statt der Anwendung einer strombelasteten Kathode ein in Silbernitratlösung tauchendes Silberblech, in eine Kupfersulfatlösung tauchendes Kupferblech usw. Die Abscheidung der geringen Mengen von radioaktiven Metallen, die stets verschwindend ist — denn der Gehalt der Lösung an dem radioaktiven Salz beträgt nur 10^{-10} bis 10^{-16} Mol pro Liter —, vermag das $Ag/AgNO_3$- oder $Cu/CuSO_4$- usw. Potential nicht zu ändern und so können hier solche stromlose Einzelelektroden als Kathoden verwendet werden. Es zeigte sich, daß sogar das sehr unedle Radium bei jedem Potential in Spuren abgeschieden wird und daß in gleichen Zeiträumen sich an einer Zinkfläche mehr als an einer Kupferfläche und noch mehr als an einer Silberfläche abscheidet.

Daß ein einer Elektrode erteiltes Potential sich mit allen an ihr zur Abscheidung befähigten Ionen durch deren gleichzeitige Entladung ins Gleichgewicht setzt, ist einer der wichtigsten Schlüsse der Nernstschen Theorie der galvanischen Stromerzeugung.[3]) Es ist:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_{M_1}}{p_{M_1}} = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_{M_2}}{p_{M_2}} = \text{usw.},$$

wo P_{M_1} und P_{M_2} die Lösungstensionen der betreffenden Metalle, p_{M_1} und p_{M_2} die dem Potential ε entsprechenden osmotischen Drucke, n_1 und n_2 die Wertigkeiten der Ionen bedeuten. Taucht ein Silberblech in eine Zinksalzlösung, so wird, da die Lösungstension des Silbers ganz unvergleichlich kleiner als die des Zinks ist, Zink nur in verschwindend geringen Spuren zur Abscheidung gelangen. Die abgeschiedene Zinkmenge ist nicht etwa der Zinksalzkonzentration direkt proportional, sondern die prozentische Abscheidung wächst außerordentlich stark mit abnehmender Konzentration der Lösung. Es folgt daraus, daß während die Abscheidung der allerersten Zinkspuren beim Eintauchen einer Silberfläche in eine Zinksalzlösung erfolgen kann, ohne daß der Wert von $\frac{P_{M_2}}{p_{M_2}}$ den von $\frac{P_{M_1}}{p_{M_1}}$ überschreitet — wo die Indizes 1 und 2 sich auf das Ag bzw. das Zn beziehen —, eine etwas größere Zn-Abscheidung nicht mehr möglich sein wird, falls der obigen Bedingung ent-

---

[1]) R. Bunsen, Pogg. Ann. **91.** 691. 1850; B. Neumann, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 656. 1901; H. R. Carveth und W. R. Mott, Journ. phys. Chem. **9** 231. 1905.

[2]) G. Hevesy, Phil. Mag. **23.** 628. 1912; G. Hevesy und F. Paneth, Wien. Ber. **123.** 1910. 1914.

[3]) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **22.** 539. 1897; vgl. auch A. Ogg, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 285. 1898; G. A. Hulett und R. E. De Lury, Journ. Amer. Soc. Chem. **30.** 1805. 1908; J. L. Crenshaw, Journ. f. phys. Chem. **14.** 158. 1910.

sprochen werden soll.[1]) So können verschwindend geringe, das Potential der Kathode nicht beeinflussende Mengen eines kurzlebigen Radioelements leicht und sicher nachgewiesen werden, da sie ja schon einen merklichen Bruchteil des in der Lösung vorhandenen Radioelements ausmachen.

41. Die kathodische Bildung von Legierungen.

Legierungen entstehen an der Kathode, wenn sich das zur Abscheidung gelangende Metall mit der Elektrode legiert oder wenn mehrere gleichzeitig zur Abscheidung gelangende Metalle sich untereinander legieren.

a) Die Kathode legiert sich mit dem abgeschiedenen Metalle.

Der bekannteste Fall dieser Art der Legierungsbildung ist die elektrolytische Bildung von Amalgamen, Quecksilber bildet mit einer großen Reihe von Metallen, darunter mit denen der Alkalien und Erdalkalien[2]), Legierungen, Amalgame, in welchen das betreffende Metall eine viel geringere Lösungstension hat, als in reinem Zustande.[3]) Solche Legierungen, auch die des Ammoniums[4]), entstehen demnach bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen der erwähnten Salze, während sie aus wässeriger Lösung an anderen Elektroden in nennenswerten Mengen nicht zur Abscheidung gelangen.

Im Gegensatz zu den Alkali- und Erdalkalimetallen liefern Magnesium und Beryllium infolge geringer Neigung zur Bildung von Verbindungen nur geringprozentige Amalgame, während sich Amalgame der seltenen Erden und des Aluminiums überhaupt nicht abscheiden lassen.

Die Abscheidung von Zn, Cd, Fe, Cu und Ag wird durch Anwendung einer Quecksilberkathode erleichtert. Im folgenden sind die Erniedrigungen der Zersetzungsspannung zusammengestellt, welche bei der Abscheidung dieser Metalle an Quecksilberkathoden festgestellt worden sind[5]) und welche ein Maß der Depolarisationsfähigkeit des betreffenden Elektrodenmetalles bilden:

Zn	0,15 Volt
Cd	0,12
Ag	0,09
Cu	0,08
Fe	0,02

Das Potential von Natriumamalgamen, welche einige Zehntelprozent Natrium enthalten, ist nur um etwa 1 Volt negativer als das einer Wasserstoffelektrode gegen die gleiche Natronlauge[6]), die depolarisierende Wirkung des Quecksilbers auf die Natriumabscheidung ist also eine außerordentlich hohe und es läßt sich ein solches Potential an einer Quecksilberkathode, an welcher die Wasserstoffabscheidung eine sehr große Überspannung erleidet (vgl. S. 567), mit Leichtigkeit erreichen.

---

[1]) Vgl. dazu die Versuche von Oberbeck und Koenigsberger und Müller, die gezeigt haben (Wied. Ann. **31.** 336. 1887 bzw. Phys. Ztschr. **6.** 847. 1905; **12.** 606. 1911; Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 742. 1909), daß, falls ein Metall nicht mindestens in molekularer Schicht vorhanden ist, es nicht mehr als „massives" Metall wirkt.

[2]) W. Kerp, Ztschr. f. anorg. Chem. **17.** 284. 1898; W. Kerp und Böttger, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 1. 1900; E. S. Shepherd, Journ. Phys. Chem. **7.** 29. 1903; G. Smith und J. R. Withrow, Journ. Amer. Chem. Soc. **29.** 321. 1907; G. Smith und H. O. Bennett, Journ. Amer. Chem. Soc. **31.** 799. 1909; vgl. auch Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 805. 1893, wo sich auch Davys diesbezügliche Wahrnehmungen erwähnt finden.

[3]) Vgl. dazu J. B. Senderens, Bull. soc. chim. (3) **15.** 1241. 1897.

[4]) M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **5.** 467. 1890; A. Coehn, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 425. 1900; **38.** 198. 1904; Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37.** 811. 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 591. 1902; W. Kettembeil, Ztschr. f. anorg. Chem. **38.** 213. 1904.

[5]) Coehn und Danneberg, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 609. 1901.

[6]) Haber und Sack, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 251. 1902; M. Sack, Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 286. 1903; M. Reuter, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 801. 1902.

Auch natriumreichere Amalgame zeigen ein so wenig unedles Potential, daß auch ihre Abscheidung gelingt, so z. B. die der bei Zimmertemperatur bereits festen Verbindung Hg_6Na.

Unterbricht man den Strom, so werden die kathodisch gebildeten Amalgame vom Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Alkalilauge zersetzt. Die Zersetzung erfolgt um so langsamer, je verdünnter das Alkaliamalgam ist; um sehr verdünnte Amalgame in absehbarer Zeit zu zersetzen, muß die Lösung sogar angesäuert werden.

Auch während der Elektrolyse wird, da das Amalgam mit der wässerigen Lösung in Berührung ist, die Wiederzersetzung des abgeschiedenen Amalgams eintreten, welche um so schneller erfolgt, je höher die Alkalimetallkonzentration in der Oberfläche der Quecksilberelektrode ist, je langsamer das Alkalimetall in den entfernteren Teil der Elektrode diffundiert und je höher die Stromdichte ist, also je mehr Alkalimetall in der Zeiteinheit abgeschieden wird. An Quecksilberelektroden erfolgt demnach die Elektrolyse der Lösungen von Alkalisalzen oder Alkalien zum erheblichen Teile unter sekundärer Wasserstoffentwicklung. Der Vorgang zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem der Zinkabscheidung aus saurer Lösung.

Die große Wichtigkeit, welche bei der kathodischen Darstellung von Legierungen dem raschen Hineindiffundieren des abgeschiedenen Metalles ins Innere der Elektrode zukommt, legt den Gedanken nahe, daß die starke depolarisierende Wirkung des Quecksilbers, nebst dessen Fähigkeit, mit den Alkalimetallen und anderen Metallen Verbindungen zu bilden, in welchen diesen eine viel geringere freie Energie zukommt, als in reinem Zustande, mit seinem flüssigen Aggregatzustande im nahen Zusammenhange steht.

In der Tat zeigen andere flüssige Metalle gleichfalls eine starke depolarisierende Wirkung auf die Abscheidung von Alkalien u. dgl., so das geschmolzene Blei, Zink, Zinn, Antimon.[1] Namentlich an einer aus geschmolzenem Blei bestehenden Kathode scheidet sich das Natrium derart leicht ab, daß sich dieses Verfahren in der Technik, im sog. Ackerprozeß[2] (vgl. Bd. V.) eingebürgert hat. Bei diesem Verfahren wendet man strömendes flüssiges Blei als Elektrode an, elektrolysiert mit einer Stromdichte von 2,6 Amp./qcm und erzeugt eine etwa 4% Blei enthaltende Legierung.

In die feste Bleielektrode diffundiert das abgeschiedene Alkalimetall bzw. die gebildete Bleialkalimetallegierung unvergleichlich langsamer hinein, als in das flüssige Metall; es wird sich demnach die Oberfläche der festen Elektrode schon in kürzester Zeit mit dem Alkalimetall sättigen, was nebst dem Ansteigen des Kathodenpotentials zur Folge hat, daß die Legierung mit dem Wasser sehr rasch reagiert, die Stromausbeute der Alkaliabscheidung verschwindend gering wird und eine der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende, großenteils sekundär entstandene Wasserstoffmenge an der Kathode entsteht.

Die Richtigkeit dieser Anschauung wird durch die Feststellung der Aufrauhung glatter Bleiflächen und das Auftreten dunkler Wolken zerstäubten Bleis im Elektrolyten[3]), bei ihrer kathodischen Behandlung in Alkalilauge gestützt, welche nur durch eine sekundäre Zersetzung der gebildeten Alkalibleilegierung mit dem Wasser bewirkt worden sein kann, wie auch durch die Beobachtung[4]), daß, während Legierungen mit einem 6% nicht übersteigenden Natriumgehalt noch verhältnismäßig edel sind, da ihr Potential noch um 0,35 Volt positiver als das des Wasserstoffs in 1-n. Alkalilauge ist, das Potential einer mit etwa 0,5 Amp./qcm in Alkalilauge belasteten Bleikathode um mehr als 1,5 Volt unedlere Werte annimmt als das

---

[1]) Faraday, Phil. Transact. S. 507. 1833; Pogg. Ann. **31.** 225. 1834; Rogers, Proc. Wisconsin Natural History Soc. 1891.

[2]) Acker, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 542. 1895; **2.** 43. 1896; **4.** 364. 1903.

[3]) G. Bredig und F. Haber, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2741. 1898.

[4]) Haber und Sack, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 251. 1902.

erwähnte Wasserstoffpotential. Ein so hohes Kathodenpotential zeigt aber schon die Anwesenheit einer an Na reicheren Legierung an, welche, wie z. B. 8%ige, bekanntlich in Berührung mit Wasser bereits sehr lebhaft Wasserstoff entwickelt.

Ähnliche Erscheinungen wurden an Zinn-, Wismut-, Thallium- Arsen- und Antimonelektroden wahrgenommen, während keine Depolarisation der Natriumabscheidung an Zink- und Kadmiumelektroden festgestellt werden konnte. Auch Platin überzieht sich, kräftig kathodisch belastet, in Alkalilösung mit Platinschwarz[1]), während kleine Teile des Metalles von der Elektrode abfallen und die Erscheinung der kathodischen Zerstäubung zeigen, was auch an mit 7 Amp./qcm, also sehr hoch, belasteten Quecksilberkathoden beobachtet worden ist.

Daß kathodisch abgeschiedene Metalle mit dem festen Elektrodenmetalle Legierungen zu bilden vermögen, während ja sonst Metalle bei der Temperatur wässeriger Elektrolyten, auch in Form von feinen Pulvern und unter Drucken von 6000 Atm. stehend, nicht merklich miteinander reagieren[2]), dürfte damit zusammenhängen, daß sich die Metalle bei ihrer Abscheidung aus ihren Ionen in einem hoch reaktionsfähigen Zustande befinden und daß sie gewissermaßen auch unter einem sehr hohen Drucke stehen, wurden doch wichtige Gründe dafür geltend gemacht, daß die kathodisch abgeschiedenen Metalle durch einen hochdispersen Zustand hindurch in den kristallinischen übergehen (vgl. S. 541).

Kathodische Legierungsbildung ist an den verschiedensten Kathoden festgestellt worden; so legiert sich Zink mit einer Platinkathode, wobei die Zinkabscheidung um 0,02 Volt depolarisiert wird.[3]) Auch mit Silberelektroden legiert sich das kathodisch abgeschiedene Zink[4]) und wenn man mit Silber überzogene Platinelektroden verwendet, so diffundiert das Zink durch das Silber hindurch und legiert sich mit dem Platin.

Die Bildung von Legierungen läßt sich im Falle von Zinkabscheidung auf eine mit Kupfer überzogene Platinelektrode besonders anschaulich verfolgen; die graue Farbe des Zinks geht hier in den goldgelben Messington erst beim Erwärmen einer solchen Elektrode bei etwa 100° über, während bei Zimmertemperatur die Reaktion so langsam verläuft, daß die graue Farbe des Zinkniederschlages keine Änderung erleidet. Auffallend rasch tritt ferner das Durchdringen einer Kupferelektrode durch kathodisch abgeschiedenes Antimon ein.[5])

b) Die gleichzeitig zur Abscheidung gelangenden Metalle legieren sich untereinander.

Im Falle einer idealen völlig reversiblen Metallabscheidung gelangen zwei Metalle, M_1 und M_2, gleichzeitig dann zur Abscheidung, wenn sich die Konzentrationen ihrer Ionen c_1 und c_2 wie ihre Lösungstensionen verhalten oder, falls es sich um n_1 bzw. n_2-wertige- Ionen handelt, wenn

$$\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{C_2}{c_2}}$$

ist, wo C_1 und C_2 der Lösungstension proportionale Größen bedeuten. Um z. B. gleichzeitig Kupfer und Zink abzuscheiden, wird man die Zinkionenkonzentration außerordentlich hoch, die der Kupferionenkonzentration entsprechend niedrig wählen. Dies läßt sich erfolgreich durch den Zusatz von starken Komplexbildnern, wie des Kaliumzyanids, zu der Salzlösung erreichen. Aus der Tab. 21 ist die Wirkung

---

[1]) F. Haber, Ztschr. f. anorg. Chem. **16**. 447. 1898.

[2]) Masing, Ztschr. f. anorg. Chem. **62**. 265. 1909.

[3]) Coehn und Danneberg, Ztschr. f. phys. Chem. **38**. 609. 1901.

[4]) Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 345. 1905.

[5]) R. Kremann, Die elektrolytische Darstellung von Legierungen. Braunschweig 1914, S. 23. R. Kremann und H. Breymesser, Monatshefte f. Chem. **38**. 359. 1917. G. Tammann, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **107**. 224. 1919.

des KCN-Zusatzes auf das Normalpotential des Kupfers, Kadmiums und Zinks und so auch auf die Konzentration dieser Ionen in ihrer $^1/_{10}$-n. Salzlösung ersichtlich.[1])

Tabelle 21.

Mol. KCN im Liter	0,1 $Cu(CN)_2$ im Liter ε_H	0,1 $Cd(CN)_2$ im Liter ε_H	0,1 $Zn(CN)_2$ im Liter ε_H
0,1	− 0,327	—	—
0,2	− 0,610	− 0,705	− 1,033
0,4	− 0,964	− 0,871	− 1,182
0,6	− 1,072	—	—
0,64	—	—	− 1,207
1,0	− 1,169	− 0,904	− 1,231
1,8	− 1,246	—	—
2,0	—	—	− 1,267

Das ε_H dieser drei Metalle beträgt dagegen in 1-n. Lösung ihrer Sulfate + 0,308, − 0,439 bzw. − 0,801 Volt, zeigt also sehr stark voneinander abweichende Werte.

Wieviel stärker die Kupfer- als die Zinkionenkonzentration durch den Zyankaliumzusatz vermindert wird, geht ferner aus der folgenden Zusammenstellung der ε_H-Werte hervor:

Tabelle 22.

Molekularverhältnis von	1 Mol. $M(CN)_2$ in				
	10 Liter	40 Liter	400 Liter	4000 Liter	100000 Liter
KCN : CuCN = 4 : 1	− 0,964	− 0,802	− 0,494	− 0,184	− 0,007
KCN : $Zn(CN)_2$ = 4 : 1	− 1,182	− 1,114	− 1,029	− 0,850	− 0,78

Wie wir (S. 517) sahen, ist das Potential strombelasteter Elektroden vom Ruhepotential in den meisten Fällen verschieden und gerade im Fall komplexer Elektrolyte erreicht der Unterschied sehr wesentliche Werte. Um die Möglichkeit einer gleichzeitigen Abscheidung mehrerer Metalle voraussagen zu können, ist die Kenntnis der Stromdichtepotentiale der betreffenden Abscheidungen erforderlich. Da die Stromdichtepotentialkurven durchaus nicht parallel laufen, ja sogar sich nicht allzu selten schneiden, ergeben sich bestimmte Werte der Stromdichten, bei welchen die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle, im Gegensatze zu anderen Belastungen, gelingt. Durch Änderung der Temperatur besitzen wir ein wichtiges Mittel, den Lauf der Stromdichtepotentialkurve und somit die gleichzeitige Abscheidung mehrerer Metalle zu beeinflussen. Ferner spielt die Größe der Depolarisation, welche die Abscheidung des weniger edlen Metalles durch die gleichzeitige Abscheidung des edleren erleidet, bei der kathodischen Entstehung von Legierungen eine wichtige Rolle.

Das Zusammenwirken der erwähnten drei Faktoren zeigt sich besonders lehrreich bei der elektrolytischen Darstellung von Messing.[2]) Hier wird durch den Zyanidzusatz und die dadurch bewirkte Änderung der Ionenkonzentrationen das Ruhepotential des Kupfers dem des Zinks genähert, infolge des ungleichen Verlaufs der Stromdichtespannungskurven rücken die Potentiale der belasteten Elektroden gleichfalls näher aneinander. Der noch immer vorhandene geringe Potentialunterschied wird jedoch erst dadurch überbrückt, daß Zink in Legierung mit Kupfer bei einem um 0,2 Volt edleren Kathodenpotential als im reinen Zustande niedergeschlagen wird. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der elektrolytischen Darstellung von Bronzen vor.[3])

[1]) F. Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. 11. 345. 1905.
[2]) Langbeins Handbuch der galvanischen Metallniederschläge. Leipzig 1906, S. 295.
[3]) Ch. Walker, Galvanoplastik, 3. Aufl.; B. E. Currey, Journ. Phys. Chem. 10. 515; R. Kremann, C. Th. Suchy, J. Lorber und R. Maas, Wien. Ber. 122. 1479. 1914.

In manchen Fällen genügt die große depolarisierende Wirkung, welche die Abscheidung des unedleren Metalles durch die Mitabscheidung des edleren erleidet, um die beträchtlichen Unterschiede der Elektrodenpotentiale der einzelnen Metalle zu überbrücken. So läßt sich Magnesium aus einer an $MgSO_4$ und $NiSO_4$ 1-n. Lösung in der Form einer allerdings nicht mehr als 3% Magnesium enthaltenden Nickelmagnesiumlegierung abscheiden[1]), obzwar der Unterschied der Potentiale dieser Metalle 1,33 Volt beträgt. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Elektrolyse von Kobaltsulfat und Magnesiumsulfat vor und auch die Abscheidung von, allerdings sehr magnesiumarmen, Fe-Mg-Legierungen gelingt aus der Lösung ihrer einfachen Salze[2]), hingegen gelingt unter solchen Bedingungen die gemeinsame Abscheidung des Magnesiums mit Cd, Zn und Cu nicht. Letzteres kann man jedoch erreichen, wenn man ein Quecksilbersalz der Lösung zusetzt[3]), dann wird nämlich durch das sich abscheidende Quecksilber die Abscheidung der beiden anderen Metalle depolarisiert.

Eine depolarisierende Wirkung infolge Legierungsbildung ist nur dann zu erwarten, wenn die Metalle untereinander Verbindungen oder feste Lösungen bilden, in anderen Fällen, wie in dem der Ni-Ag-[4]), Sn-Zn-Legierungen usw., müssen zwecks Abscheidung von Legierungen die Ionenkonzentrationen durch den Zusatz geeigneter Komplexbildner entsprechend geändert werden.

Recht komplizierte Fälle der kathodischen Legierungsbildung werden wahrgenommen, wenn eines oder gar mehrere der zur Abscheidung gelangenden Kationen unter starken Hemmungen entladen werden, wie es ja bei den Ionen der Eisenmetalle der Fall ist. Wird eine Eisensulfat und Zinksulfat enthaltende Lösung elektrolysiert, so ereignet sich folgendes[5]): Die ersten zur Abscheidung gelangenden Eisenspuren wirken auf die Abscheidung von Zink depolarisierend, die so entstandene Fe-Zn-Legierung beeinflußt ungünstig die weitere Eisenabscheidung, nun hängt die Größe der stets beträchtlichen Hemmungen, welchen die Abscheidung von Eisenionen bei Zimmertemperatur unterliegt, in hohem Maße vom Elektrodenmaterial ab. Sie ist an einer Fe-Zn-Elektrode besonders groß und wächst mit zunehmendem Zinkgehalt der Legierung, die Hemmung erreicht bei höherem Zinkgehalt der Legierung solche Beträge, daß das Potential dem der Abscheidung des Zinks aus einer reinen Zinksulfatlösung entspricht.

So werden aus einer 2-n. $FeSO_4$-, 0,7-n. $ZnSO_4$-, 0,01-n. H_2SO_4-Lösung bei 20° und bei in weiten Grenzen wechselnder Stromdichte Legierungen mit weniger als 10% Fe abgeschieden. Bei 90° dagegen, wo die Entladung der Ionen der Eisenmetalle viel geringeren Hemmungen unterliegt, wird unterhalb $D_K = 0{,}02$ Amp./qcm mit nur 3—6% Zink legiertes Eisen abgeschieden und erst bei höherer Stromdichte zeigt das Potential zur Zinkabscheidung erforderliche Werte und der Zinkgehalt der Legierung steigt auf 80—90%. Es ereignet sich hier der eigenartige Vorgang, daß, während die Zinkabscheidung vom Eisen depolarisiert wird, die Eisenabscheidung dagegen eine negative Depolarisation durch die Fe-Zn-Legierung erleidet.

Noch kompliziertere Erscheinungen treten bei der kathodischen Legierungsbildung ein, wenn mehrere an dieser teilnehmende Ionen starken Hemmungen unterliegen.[6]) Während Nickel in reiner Form leichter abscheidbar als Eisen ist,

---

[1]) A. Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 593. 1902; A. Siemens, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**. 249. 1904; C. Engemann, Dissert. Dresden 1911.

[2]) R. Kremann und J. Lorber, Monatshefte f. Chem. **35**. 603. 1914.

[3]) D.R.P. 45220.

[4]) Amer. P. 850944.

[5]) H. W. Töpfer, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 342. 1899; F. W. Küster, Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 257. 1900 und 688. 1901; E. P. Schick und A. Hirsch, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**. 314. 1907; Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 162. 1908; vgl. insbesondere W. Treadwell jun., Dissert. Zürich 1909, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 883. 1911 und W. von Escher, Dissert. Dresden 1912.

[6]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 162. 1897; C. Engemann, Dissert. Dresden 1911; Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 910. 1911; R. Kremann, C. Th. Suchy und R. Maas, Wien. Ber. **122**. 999. 1913; vgl. auch V. Kohlschütter, Ztschr. f. Elektrochem. **24**. 300. 1918.

wird aus einer Nickel- und Eisensalz enthaltenden Lösung verhältnismäßig mehr Eisen als Nickel abgeschieden und die Zusammensetzung der Legierung erleidet eine aus der Tab. 23 ersichtliche Änderung.

Tabelle 23.
Zusammensetzung des Elektrolyten: 29 g Metall/Liter, 0,03-n. H_2SO_4, $D_K = 0{,}0125$ Amp./qcm.

Zeit in Minuten	% Fe in der Legierung	
	2% Fe-Gehalt im Elektrolyten und 20°	50% Fe-Gehalt im Elektrolyten und 50°
5	24,58	80,50
10	20,71	79,74
30	—	79,13
50	17,69	—
60	—	78,67
90	17,37	—

Durch den Wechsel in der Zusammensetzung aufeinander folgender Schichten der Legierung entstehen mechanische Spannungen, welche ein Aufrollen und Abblättern der Legierung von der Kathode bewirken. Mit steigender Temperatur sinkt mit der Änderung der Zusammensetzung auch die Tendenz zur Abblätterung.

Für die Spannungs-Konzentrationslinien binärer Legierungsreihen gelten[1]) ganz verschiedene Regeln, je nachdem in der betreffenden Legierungsreihe Diffusion besteht oder die beiden Atomarten nur um ihre Gitterpunkte schwingen. Es steht damit im engsten Zusammenhange, daß die Fällungen aus gemischten Elektrolyten nicht identisch mit den aus ihren Schmelzen entstandenen Legierungen sind.

c) Nichtmetalle im kathodischen Metallniederschlage.

Um Legierungen, z. B. die des Nickels mit Zink, abzuscheiden, wurde vorgeschlagen[2]), ein Gemisch der Sulfate in der Weise zu elektrolysieren, daß zwei besondere Stromkreise gebildet werden, deren Kathode die gleiche — in der Mitte des Bades rotierende — ist, deren Anoden aber bei dem einen Zink und bei dem anderen Nickel sind.

Im kathodischen Metallniederschlage lassen sich unter Umständen auch nichtmetallische Substanzen nachweisen; so enthalten die Eisenmetalle bei ihrer kathodischen Abscheidung aus den Lösungen ihrer Oxalate, Formiate, Zitrate stets Spuren ($^1/_{100}$—$^1/_{1000}$%) von Kohlenstoff[3]) und auch bei der Elektrolyse anderer Eisensalze läßt sich Kohlenstoff, wie auch Schwefel, Phosphor, Silizium im kathodischen Metallniederschlage nachweisen[4]), wenn die Anode von diesen Substanzen nicht frei war. Eisenmetalle, die aus Schwefelverbindungen enthaltenden Elektrolyten zur Abscheidung gelangten, z. B. Nickel aus sulfithaltiger Lösung, sind nicht frei von Schwefel, dasselbe gilt vom Antimon. Viele unter ähnlichen Bedingungen niedergeschlagene Metalle zeigen dagegen keine nachweisbaren Spuren von Nichtmetallen, wie Zink, Kadmium, Zinn.[5])

---

[1]) G. Tammann, Götting. Nachr. 1917; Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **107.** 224. 1919.

[2]) Ch. B. Jacobs, Journ. Amer. Chem. Soc. **27.** 972. 1905.

[3]) S. Avery und B. Dales, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **32.** 67. 1899; H. Verner und F. Groll, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **32.** 806. 1909; A. Thiel und Windelschmidt, Ztschr. f. angew. Chem. **20.** 1137. 1907; S. Ehrenfeld, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **38.** 439. 1905; R. Kremann, C. Th. Suchy und R. Maas, Wien. Ber. **122.** 1023. 1913.

[4]) C. F. Burgess und C. Hambüchen, Elektrochem. and Metall Ind. **2.** 183. 1904; F. Foerster, Abhandl. d. Bunsen-Ges. **2.** 76; A. Müller, Metallurgie **5.** 145. 1909; A. Pfaff, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 703. 1909.

[5]) F. Henz, Ztschr. f. anorg. Chem. **37.** 1. 1903; F. Foerster und J. Wolf, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 205. 1907; J. M. M. Dormann, Ztschr. f. anorg. Chem. **53.** 349. 1907. Über Mitfällung von Kohle bei der Kupferabscheidung vgl. E. B. Spear, C. Qowend und A. L. Chesley, Ber. des VIII. Internat. Kongr. f. angew. Chem. 1912.

In den meisten Fällen werden wohl die erwähnten Nichtmetalle bzw. ihre Verbindungen in kolloider Form im Elektrolyten vorhanden sein und als solche an der Kathode zur Mitabscheidung gelangen (vgl. dazu die Ausführung über das Silbercoulometer auf S. 483), doch kann auch ein mechanisches Einschließen des Elektrolyten in den kathodischen Metallniederschlag erfolgen.

Es sind nur ganz wenige Fälle bekannt, in denen nichtmetallische Verbindungen von Metallen gelöst werden, in solchen Fällen kann aber der kathodische Metallniederschlag beträchtliche Mengen des betreffenden Salzes aufnehmen. Aus einer an Antimonchlorid reichen salzsauren Lösung scheidet sich ein bis 10,5% $SbCl_3$ enthaltendes Antimon ab.[1]) Solche Niederschläge haben ein stahlblankes Aussehen, sind dicht, jedoch nicht kristallinisch, beim Erhitzen oder Reiben gehen sie dann explosionsartig in eine kristallinische metallische Modifikation über, wobei $SbCl_3$-Dämpfe entweichen. Beim vorsichtigen Erwärmen kann man erreichen, daß die Umwandlung allmählich vor sich geht, auch elektrolytisch läßt sich unmittelbar die stabile Modifikation mit einem 2,6% nicht übersteigenden Gehalt an Antimonchlorid gewinnen.

Auch $BiCl_3$ ist in Wismut löslich[2]) und so ist das durch Elektrolyse des geschmolzenen $BiCl_3$ gewonnene Wismut stets chloridhaltig.

42. Die Formen der elektrolytischen Metallniederschläge.

a) Erfahrungstatsachen.

Dasselbe kathodisch abgeschiedene Metall zeigt je nach den Versuchsbedingungen die verschiedensten Formen.[3]) Silber scheidet sich z. B. aus den Lösungen seiner einfachen Salze in ausgeprägten, meist locker auf der Kathode sitzenden Kristallen, aus Lösungen von Komplexsalzen, besonders den Zyandoppelverbindungen, als dichter, glatter Überzug aus; wendet man große Stromdichte und einen verdünnten Elektrolyten an, so erhält man dunkle, glanzlose Niederschläge, das sog. schwarze Silber.[4])

Nebst der Stromdichte und Temperatur ist die Zusammensetzung des Elektrolyten maßgebend für die Form des kathodischen Niederschlags. Aus ihren einfachen Salzen lassen sich nur wenige Metalle dicht und gleichmäßig niederschlagen, wie die Eisenmetalle, ferner das Wismut, Antimon, Kupfer und Zink, während Silber, Blei, Thallium und Zinn aus solchen Lösungen in verzweigten Blättern und Nadeln gefällt werden, das Gold und die Platinmetalle als mehr oder minder auf der Kathode haftendes Pulver. Die Anwendung komplexer Salze führt aber in den meisten Fällen zu dem fast stets erwünschten zusammenhängenden glatten Niederschlage. So gelingt die Darstellung von feinkristallinischem festhaftendem, dichtem Blei aus Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure[5]) oder auch aus Lösungen von Borfluorwasserstoffsäure[6]), Dithionsäure, Äthylschwefelsäure, Phenolsulfonsäure und dergleichen.

---

[1]) H. C. Gore, Phil. Mag. (4) **9.** 73. 1855; E. Cohen und W. E. Ringer, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 1. 1904; E. Cohen und Th. Strengers, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 291. 1904; **52.** 129. 1905; R. C. Palmer und L. S. Palmer, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **16.** 79. 1909.

[2]) Eggink, Ztschr. f. phys. Chem. **64.** 449. 1908; A. H. W. Aten, Ztschr. f. phys. Chem. **66.** 641. 1909.

[3]) G. Buchner, Elektrolytische Metallabscheidung, Berlin 1912.

[4]) Poggendorff, Pogg. Ann. **75.** 337. 1848; H. W. Vogel, Pogg. Ann. **117.** 316. 1862; V. Kohlschütter und T. Toropoff, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 161. 1913; V. Kohlschütter und W. Pfander, ebenda **19.** 169. 1913; V. Kohlschütter und H. Schacht, ebenda **19.** 172. 1913; V. Kohlschütter, ebenda **19.** 181. 1913.

[5]) Betts, Bleiraffination durch Elektrolyse, Halle 1910; G. Leuchs, D.R.P. 38193, 1886; H. Freundlich und J. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 885. 1912.

[6]) G. Mardus, Dissert. Charlottenburg 1908, F. Fischer, K. Thiele und E. B. Maxted, Ztschr. f. anorg. Chem. **67.** 302, 339. 1910.



Der Zusatz ganz geringer Mengen gewisser Anionen zum Elektrolyten[1]) beeinflußt unter Umständen die mechanische Natur des niedergeschlagenen Metalls ganz beträchtlich. Setzt man einer Kupfervitriollösung $^1/_{20}$% Cl′ zu, so wird das kathodisch niedergeschlagene, sonst biegsame und glatte Kupfer spröde; der vollständige Mangel an Cl′ beeinflußt allerdings den Kupferniederschlag gleichfalls ungünstig, denn die Kathode wird mit Kupferkristallen verschiedenster Größe bedeckt, deren Länge mehrere Zentimeter erreichen kann; um dies zu vermeiden, wird bei der elektrolytischen Kupferraffination der Zusatz von etwa $^1/_{200}$% Cl′ zum Kupfervitriol empfohlen.[2])

Eine nicht weniger bedeutende Beeinflussung der mechanischen Natur des Elektrolytkupfers ruft der Zusatz minimaler Mengen von Gelatine oder anderer ähnlicher kolloider Substanzen zum Elektrolyten hervor.[3]) Ein Gehalt von 0,053% Gelatine in einer Kupferlösung macht den Kathodenniederschlag so dicht, daß er spiegelblank erscheint, dabei aber auch spröde wird.[4])

Die oben erwähnte Abscheidung von festhaftendem, dichtem Blei aus kieselflußsaurer Lösung gelingt nur bei Gegenwart von Gelatine und ähnlichen Substanzen im Elektrolyten, die dazu erforderlichen Mengen sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich[5]), die sich auf eine Stromdichte von 0,05 Amp./qcm bezieht.

Tabelle 24.

Elektrolyse in kieselflußsaurer Lösung.

Kolloid	Minimalgehalt in Gramm in Liter, der noch eine gute Abscheidung bewirkt
Agar-Agar	0,3
Gelatine	0,6
Dextrin	1
Tragant	1,2
Casein	1,2

Bei der Bleiabscheidung aus Nitrat und Azetatlösung setzt zwar die Anwesenheit von Gelatine die Größe der gebildeten Kristallblätter herab, das Metall wird jedoch spröde und bröcklig.[6]) Während verschiedene Kolloide dem Kristallisieren der Bleiniederschläge nicht entgegenzuwirken vermögen[7]), manche Gummiarten und Extrakte sogar nadlige Auswüchse an dem aus Perchlorat erzeugten Blei hervorrufen[8]), beruhen die Änderungen, welche kleinere Zusätze unedlerer Metalle auf die Abscheidung von Silber aus ammoniakalischer Lösung ausüben, auf Kolloidwirkungen.[9])

---

[1]) Über den Einfluß organischer Basen auf die Zinkniederschläge siehe A. Mazzucchelli, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **23.** 503 und **24.** 139. 1915.

[2]) E. Wohlwill in Borgers Elektrometallurgie, 3. Aufl. S. 204.

[3]) v. Hübl, Mitteil. des k. u. k. militärgeogr. Instituts **6.** 51. 1886; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 512. 1899; vgl. auch die Zusammenfassung von J. Nussbaum, Ztschr. d. österr. Ing.-Vereins 1916, S. 5.

[4]) E. Müller und P. Bahntje, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 317. 1906; vgl. auch W. D. Bancroft und F. R. Briggs, Journ. Ind. and Engin. Chem. **5.** 9. 1913; vgl. auch Faust, Ztschr. f. anorg. Chem. **78.** 201. 1912; M. v. Schwarz, Int. Ztschr. f. Metallog. **7.** 124. 1915; A. Sieverts und W. Wippelmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **91.** 1. 1915; **93.** 287. 1915.

[5]) H. Freundlich und J. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 889. 1912.

[6]) H. Senn, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 233. 1905.

[7]) Kern, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **15.** 441. 1909; Tucker und Thomsen, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **15.** 447. 1909; F. C. Mathers, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **17.** 261. 1910.

[8]) Mathers und Overman, Chem. Ztg. **37.** 341. 1913.

[9]) Kohlschütter und Schacht, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 172. 1913.

Wendet man eine Stromdichte von 0,001—0,0005 Amp./qcm an, so wird aus reiner Silberlösung das Metall in getrennten kristallinen Anhäufungen niedergeschlagen; die Gegenwart von kleinen Mengen ammoniakalischer Lösungen von Kupfer, Zink, Kadmium, Blei, Beryllium, Chrom, Aluminium oder Thallium bewirkt jedoch die Abscheidung eigenartiger, für die einzelnen Metalle charakteristischer Formen, deren Kristallkorn stets kleiner ist als bei Abwesenheit dieser Fremdkörper. Es ist bekannt, daß in solchen Lösungen kolloide Metallhydroxyde entstehen.

Nicht nur Kolloide, sondern auch viele hochmolekulare Kristalloide wirken günstig auf den kathodischen Niederschlag ein; während geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff den aus zyankalischen Bädern zu erhaltenden Silberniederschlag dichter und auch glänzend gestalten, wirkt auf das aus Perchloratlösung abgeschiedene Blei der Zusatz von Phloridzin, besonders aber der von Nelkenöl zum Elektrolyten außerordentlich günstig.

Einen deutlichen Einfluß auf die Form des Metallniederschlages hat auch die Wertigkeitsstufe, in welcher das Metall in der Lösung vorliegt. Ein Gehalt der Lösung an vierwertigem Blei verursacht die Ausscheidung von schwammigem Metall[1]); während aus einer von Stannit freien Stannatlösung ein dichter Zinnüberzug erhalten wird, genügt schon das Vorhandensein kleiner Stannitmengen, um eine blätterige und nadelige Abscheidung hervorzurufen.[2])

Was den Einfluß der Konzentration des Elektrolyten auf die Gestalt des kathodischen Niederschlages anbelangt, so wird dieser um so feiner verteilt und lockerer, je kleiner die Elektrolytkonzentration, je höher die Stromdichte und je unvollkommener die Rührung ist. Bei mäßiger Stromdichte und aus sehr konzentrierten Lösungen können auch solche Metalle, wie z. B. Blei[3]) oder Zinn[4]) — das erste aus seiner gesättigten Nitratlösung, das zweite aus sehr konzentrierter Chlorürlösung — in dichter Form niedergeschlagen werden, die zur Ausbildung einzelner Kristalle neigen.

Die Wirkung der Rührung[5]) erhellt aus dem folgenden Versuch: Elektrolysiert man Kupfer aus langsam bewegter, angesäuerter 1-n. Kupfervitriollösung mit 0,07 Amp./qcm, so erhält man lockeres, dunkelrotes Pulver, läßt man aber das Kupfer auf eine zylindrische Kathode niederschlagen, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 1000 Touren in der Minute rotiert, so erhält man sogar noch dann einen dichten hellroten Niederschlag, wenn man die hohe Stromdichte von 0,3 Amp./qcm anwendet.

Je höher die Temperatur ist, desto kristallinischer fällt das Kupfer aus. Während das aus alkalischer Stannatlösung bei Zimmertemperatur und bei kleiner Stromdichte sich in einzelnen Nadeln abscheidende Zinn sich bei 90° dicht und kristallin abscheidet[6]), zeigen die Eisenmetalle das umgekehrte Verhalten.

Kathodische Metallniederschläge unterliegen häufig sehr starken Spannungen. Schlägt man Metalle auf eine versilberte Thermometerkugel nieder, so findet man ein Ansteigen der Quecksilbersäule infolge der Druckwirkung des abgeschiedenen Metalles auf die Glaswand.[7]) Entfernt man den Metallniederschlag, so sinkt das Quecksilber auf das ursprüngliche Niveau zurück. Aus der Größe der Kontraktion der Glaskugel berechnet sich im Falle der Kupferabscheidung ein Druck von 109 Atm. Bei ganz kleinen Stromdichten kann allerdings statt einem Druck ein Zug auf-

---

1) K. Elbs und F. W. Rixon, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 267. 1903.
2) E. Näf, Dissert. Dresden 1911.
3) L. Glaser, Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 365, 381. 1900.
4) W. Pfannhauser, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 41. 1902.
5) J. B. Kershaw, El. Rev. **42**. 205; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 33. 1900; Elektrochem. Ind. **1**. 310. 1903; Trans. Amer. Electrochem. Soc. **21**. 253. 1912.
6) Mennicke, Die Metallurgie des Zinns, Halle 1910, S. 3.
7) Mills, Proc. Roy. Soc. **26**. 509. 1877; Mills und Bouty, C. R. **88**. 714. 1879.

treten.[1]) Die mechanische Kontraktion, die das abgeschiedene Kupfer erleidet, geht auch daraus hervor, daß das auf eine graphitierte Glasplatte niedergeschlagene und deren Ränder überwuchernde Kupfer die Platte zerbricht.[2]) Besonders eingehend konnte die Kontraktion des abgeschiedenen Nickels untersucht werden.[3])

b) Erklärungsversuche der Formbeeinflussung.

Es erscheint wahrscheinlich, daß die Metalle zuerst in hochdisperser Form abgeschieden werden und dann mehr oder minder rasch in eine kristallinische Form übergehen. Namentlich beim Nickel wurde festgestellt[4]), daß die Metallschichten vom ersten Augenblick ihres Auftretens an eine Kontraktion erfahren, die mit der weiteren Abscheidung regelmäßig fortschreitet und daraus gefolgert, daß das Metall zuerst in hochdisperser Form abgeschieden wird und die Schicht dann eine spontane Sinterung erfährt, indem sich so dichteres Metall bildet. Es handelt sich hier um eine Art Koagulation der festen dispersen Substanz, welche auch die zeitliche Leitfähigkeitszunahme dünner Metallschichten[5]) bewirkt.

Die durch die Sinterung vergröberten Teilchen wirken bei Fortsetzung der Elektrolyse als Keime für das neu ausgeschiedene Metall, so daß es in steigendem Maße zu deren Vergrößerung Verwendung findet, statt zur Bildung neuer Teilchen. Die neuen Schichten sind daher weniger dispers und haben infolgedessen eine geringere Tendenz zur Sinterung. Die Kontraktion nimmt ab, wenn mit der Zeit der Niederschlag körnig wird, und bleibt völlig aus, wenn ein Metall sich in einzelnen größeren Kristallen auf der Kathode absetzt. Das zur Abscheidung erforderliche Kathodenpotential kann von derartigen Vorgängen nicht unbeeinflußt bleiben. Es muß einen höheren Wert haben, als das Ruhepotential in der gleichen Lösung anzeigt, denn während dieses dem elektrolytischen Lösungsdrucke des normalen dichten Metalls entspricht, ist für das Abscheidungspotential derjenige der dispersen Form maßgebend, der infolge der höheren Oberflächenenergie notwendig größer ist.

Daß die geschilderte Erscheinung gerade beim Nickel so klar hervortritt und daß die Entladung von Nickelionen besonders starken Hemmungen unterliegt, d. h. die Nickelabscheidung die stärkste kathodische chemische Polarisation hervorruft (vgl. S. 525), stehen im engsten kausalen Zusammenhang.

Was den Kristallisationsvorgang anbelangt[6]), so muß hier zwischen der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Kristallisationsgeschwindigkeit unterschieden[7]) werden. Keimbildungsgeschwindigkeit wie Kristallisationsgeschwindigkeit werden von der Konzentration der in der Lösung befindlichen Metallatome und anderer vorhandenen Stoffe, der Temperatur usw. abhängen. Ist bei gegebener Keimbildungsgeschwindigkeit die Kristallisationsgeschwindigkeit verhältnismäßig groß so werden sich die gebildeten Kristallkeime rasch zu größeren Kristallen auswachsen; viele von den entladenen Metallatomen werden hierzu verbraucht werden, ohne daß sie Gelegenheit haben, unter Bildung neuer Keime weitere Kristalle anzusetzen. Man erhält dann größere Kristalle, die nicht sehr eng verwachsen sind und ein lockeres Gefüge aufweisen.

Ist bei der gleichen Keimbildungsgeschwindigkeit die Kristallisationsgeschwindigkeit klein, so wachsen die Keime und kleinsten Kristalle langsamer; dadurch wird

---

[1]) Bouty, C. R. **92.** 868. 1881; Journ. de Phys. **8.** 289. 1879; C. R. **88.** 714. 1879.

[2]) Basso, Mem. di Torino 1880.

[3]) V. Kohlschütter, Ztschr. f. Elektrochem. **24.** 300. 1918.

[4]) V. Kohlschütter, a. a. O.

[5]) Kohlschütter und Noll, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 419. 1912; Miß Hobbs, Phil. Mag. (6) **32.** 141. 1916.

[6]) Die kathodische Abscheidung als Kristallisationsvorgang hat zuerst Smee, Elements of Elektrometallurgy, 2. Aufl. 1842, behandelt; vgl. W. D. Bancroft, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **21.** 239. 1912.

[7]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903; Götting. Nachr. 1918, S. 178.

die Übersättigung an neu entladenen Metallatomen immer wieder groß, es bilden sich frische Keime und kleine Kristalle. Man erhält jetzt eine viel größere Anzahl kleinerer Kristalle; die Möglichkeit, daß diese sich in den verschiedensten Richtungen an- und durcheinanderlagern, wird größer und so das Gefüge kompakter und fester. Ähnlich wird auch die Härte abgeschreckter, reiner Metalle dadurch erklärt[1]), daß sich beim Abschrecken mehr Kristallkeime und daher auch mehr kleinste Kristalle bilden.

Schwierigkeiten bietet die Erklärung des Einflusses der Anionen auf die Form des Niederschlages; derselben Schwierigkeit sind wir bereits bei der Besprechung des Einflusses der Anionen auf die chemische Polarisation (S. 522) begegnet.

Aussichtsvoller steht es mit der Erklärung der Wirkung der Kolloide und anderer hochmolekularer Stoffe. Es ist bekannt[2]), daß diese an den Kristallen adsorbiert werden und dadurch die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzen. Das hat aber zur Folge, daß der Niederschlag kompakter wird. Doch ist kein völliger Parallelismus zwischen der Adsorbierbarkeit der Zusätze und deren Wirksamkeit auf den kathodischen Niederschlag vorhanden, es ist z. B. kaum wahrscheinlich, daß Nelkenöl besser adsorbiert werde als die meisten Kolloide, und doch ist die Wirksamkeit dieser Substanz auf den Bleiniederschlag am eingreifendsten. Man ist deshalb geneigt, anzunehmen[3]), daß die Kornverkleinerung wohl eine ganz allgemeine Eigenschaft der Kolloide ist und in ein und demselben Elektrolyten um so stärker ausfällt, je stärker adsorbierbar das betreffende Kolloid ist, die Kolloide aber außerdem eine die Festigkeit sehr beeinträchtigende Wirkung besitzen, die ihrer kornverkleinernden Fähigkeit nahezu parallel geht. Die zuletzt erwähnte ungünstige Wirkung des Zusatzes wird in manchen Fällen mit der Adsorbierbarkeit stärker ansteigen, als die zuerst erwähnte günstige und in solchen Fällen wird sich ein weniger adsorbierbarer Zusatz erfolgreicher zeigen, als ein stärker adsorbierbarer.

Eine zusammenhängende Schicht hat einerseits eine genügende Plastizität, andererseits eine kleine Korngröße zur Vorbedingung. Die Plastizität ist bei den aus reiner Lösung erhaltenen Niederschlägen am größten, während hier gleichzeitig die Tendenz zur Bildung großer Kristallindividuen am stärksten ist. Bei Elektrolyten, bei denen die Tendenz, große Kristalle zu bilden, besonders stark ausgeprägt ist, werden, um die nötige Kornverminderung herbeizuführen, so erhebliche Kolloidzusätze oder so stark adsorbierbare Zusätze nötig sein, daß dadurch die Sprödigkeit viel zu stark erhöht wird. Es erklärt sich daher, daß nur bei ganz bestimmten Elektrolyten günstige Wirkungen zu erwarten sind, und daß nicht sehr stark adsorbierbare Zusätze unter Umständen günstiger wirken können, als erheblich adsorbierbare.

Obwohl Stärke, Dextrin, Albumin usw. den aus Bleiazetat oder Bleinitrat gewonnenen kathodischen Niederschlag wesentlich verbessern, konnte auch mit sehr empfindlichen Mitteln keine Abnahme des Gehaltes der Lösung an diesen Substanzen infolge etwaiger Adsorption wahrgenommen werden.[4]) Eine solche Aufnahme von Zusätzen seitens des Niederschlages, etwa die der Gelatine vom Kupfer, ist zwar nachgewiesen worden[5]), es ist aber nicht geklärt, ob diese durch Adsorption in den kathodischen Niederschlag gelangt sind oder bei der Elektrolyse miteingeschlossen wurden.

---

[1]) Faust und Tammann, Ztschr. f. phys. Chem. **75**. 119. 1911; Tammann, Götting. Nachr. 1911, S. 181.

[2]) R. Marc, Ztschr. f. phys. Chem. **67**. 410; **68**. 104. 1909; **73**. 685. 1910; **75**. 710. 1911; **79**. 71. 1912.

[3]) R. Marc, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 431. 1913.

[4]) R. Marc, a. a. O.

[5]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **5**. 512. 1898; Senn, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 233. 1905; Tucker und Thomsen, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **15**. 477. 1909.

Von Wichtigkeit ist der Nachweis adsorbierter Salze im Silberniederschlag, der aus einem komplexen Elektrolyten abgeschieden wurde.[1] Elektrolysiert man z. B. eine verdünnte Kaliumsilberzyanid- oder Natriumsilberthiosulfatlösung mit einer Platinkathode, so zeigt der Niederschlag eine rotviolette bis blaugraue Farbe. Löst man diesen Niederschlag, der beim Berühren mit der Säure sofort die weiße Farbe des metallischen Silbers annimmt, in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt ein hauchdünner Niederschlag auf der Elektrode zurück, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach aus den in den verwendeten Komplexsalzen enthaltenen, schwer löslichen Silbersalzen oder deren Umwandlungsprodukten besteht. Den vom Metall adsorbierten Komplexsalzen ist es zu verdanken, daß ein dichter Metallniederschlag entsteht, denn diese verhindern die Ausbildung größerer Einzelkristalle und bewirken damit, daß eine sehr große Anzahl von Kristallkernen zu, allerdings nur bescheidener, Ausbildung gelangt. Daß dieser kolloidale Komplexsalzniederschlag bzw. die daran sich anlagernden ersten Silberschichten für den weiteren Verlauf der Kristallisation ausschlaggebend sind, geht am klarsten daraus hervor, daß, wenn man die Elektrolyse des Silbers auch nur für kurze Zeit in einem komplexen Elektrolyten beginnt und dann mit derselben Kathode in einer ammoniakalischen oder neutralen Silbernitratlösung fortsetzt, jetzt auch noch bei etwas längerer Elektrolyse nicht mehr die sonst hier auftretenden einzelnen größeren Silberkristalle erscheinen, sondern das Silber ganz in der Art wie aus Komplexsalzlösungen abgeschieden wird.

Adsorptionserscheinungen bedingen auch die eigentümliche Wahrnehmung, daß elektrolytisch abgeschiedene Metalle, wie etwa das aus Zinksulfatlösung abgeschiedene Zink, auf der Oberfläche des Elektrolyten schwimmend erscheinen.[2]

Auch die Wirkung der Wertigkeitsstufe des zur Abscheidung gelangenden Ions auf die Form des Niederschlages ist einer einleuchtenden Deutung zugänglich.[3] Das Zinn z. B. scheidet sich unmittelbar nur aus der Stannoform ab, der Vorgang $Sn^{\cdot\cdot} + 2\ominus \longrightarrow Sn$ ist stets der leichteste und selbst durch hohe Stromdichte nicht so weit zu beeinträchtigen, daß er nicht der Neigung der Kristallblätter, an ihren Kanten und Spitzen nach der Anode hinüberzuwachsen, genügen könnte. Ist aber nur Stannizinn in der Lösung, so wird dieses erst zu zweiwertigem Zinn reduziert: $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot}$. Das Potential dieses Vorganges ist erheblich von der Stromdichte abhängig, es wird also weniger an Stellen höherer Stromdichte, an den Spitzen und Kanten der Kristalle stattfinden, als an solchen kleinerer Stromdichte, in den Vertiefungen zwischen den Kristallen, und hier vornehmlich die zur Zinnabscheidung erforderlichen $Sn^{\cdot\cdot}$ erzeugen; ihre Entladung wird also immer die Vertiefungen zwischen einzelnen größeren Kristallen ausfüllen, also einen dichten ebenen Metallüberzug geben.

IV. Das allgemeine Verhalten der Elemente bei ihrer anodischen Betätigung.

43. Das Verhalten sich lösender Anoden.

Das einfachste Verhalten zeigen Anoden die belastet glatt in Lösung gehen. Hierher gehören, mit Ausnahme der Metalle der Platingruppe, des Goldes und der zur Eisengruppe gehörenden, nahezu alle Metalle, welche in die Lösungen ihrer einfachen oder vieler ihrer komplexen Salze tauchen. Die Anzahl der Metalle jedoch, deren Anodenpotential infolge Belastung keine Änderung erleidet, ist eine

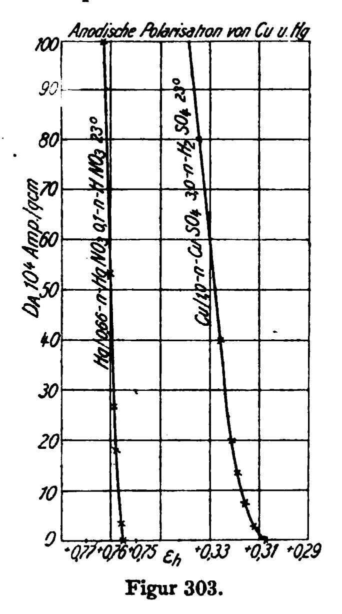
[1] V. Kohlschütter, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 181. 1913.

[2] F. Kohlrausch, Sitzungsber. Würz. Phys. med. Ges. 1886; F. Mylius und A. Fromm, Wied. Ann. **51.** 593. 1894; H. Freundlich und W. Novikow, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 394. 1910; A. Titow und S. Levi, Journ. russ. phys. chem. Ges. **46.** 909. 1915.

[3] F. Foerster, Elektrolyse, 2. Aufl. S. 334.



äußerst geringe. Blei und Quecksilber in ihren Nitratlösungen gehören hierher. Sorgt man für entsprechende Rührung, verhindert man also die Anhäufung des anodisch gebildeten Salzes in der Anodenumgebung und so die Entstehung einer Konzentrationspolarisation, so steigt wie aus Fig. 303[1]) ersichtlich, die Stromdichtepotentialkurve der anodischen Metallauflösung im Falle einer Quecksilberanode in saurem Merkurinitrat steil an, d. h. das Anodenpotential ändert sich mit steigender Stromdichte nur wenig und auch die geringe Änderung kann als durch eine unvollkommene Rührung verursacht betrachtet werden. Schon die anodische Auflösung des Kupfers zeigt ein anderes Verhalten, die deutlich gekrümmte Stromdichtepotentialkurve beweist das Vorhandensein einer Verzögerung in der Aussendung der Kupferionen, das Vorhandensein einer chemischen Polarisation (siehe S. 518). In diesem wie in allen ähnlichen Fällen muß die Stromdichtepotentialkurve empirisch ermittelt werden, da wir zu ihrer Vorausberechnung zur Zeit keine Mittel besitzen.



Figur 303.

Wäre keine chemische Polarisation vorhanden, so wäre bei ausreichender Rührung das Potential der belasteten $Cu/CuSO_4$-Anode gleich dem der belasteten $Cu/CuSO_4$-Kathode desselben Stromkreises und zur Ausführung der Elektrolyse würde eine E.K. genügen, die durch das Produkt des Elektrolytwiderstandes in die Stromstärke gegeben ist, d. h. der einzige Spannungsaufwand wäre der zur Überwindung des Ohmschen Widerstandes des Elektrolyten erforderliche. Die chemische Polarisation verursacht jedoch bei 23° und einer Belastung von $D = 0{,}01$ Amp./qcm. wie aus der Fig. 303 ersichtlich, einen weiteren Potentialaufwand von 30 Millivolt an der Anode und ähnlich einen von etwa 40 Millivolt an der Kathode (S. 519). Sie verursacht demnach bei der Abscheidung von 1 g Kupfer, unter den obigen Versuchsbedingungen, einen Mehraufwand von 212,6 Wattsekunden. Durch Temperaturerhöhung wird die chemische Polarisation beträchtlich vermindert, sie beträgt jedoch bei den Versuchsbedingungen der technischen Kupferraffination, die in der Regel bei etwa 50° ausgeführt wird, noch immer über 30 Millivolt. Jährlich werden etwa 600000 Tonnen Elektrolytkupfer erzeugt; da eine Kiloamperestunde 1,186 kg Kupfer abscheidet, so sind zur Abscheidung der Jahresproduktion fünfmal 10^8 Kiloamperestunden erforderlich und der Arbeitsaufwand, den die Überwindung der chemischen Polarisation allein verursacht, beträgt $1{,}5 \times 10^7$ Kilowattstunden, also eine ganz enorme Größe.

44. Die Anode sendet mehrere Arten von Ionen in Lösung.

Häufig entsendet die Anode verschiedenartige Ionen in Lösung. Handelt es sich dabei um die Entstehung zweier Ionenarten, wie im Falle des Eisens, Kupfers, Silbers, Quecksilbers, Zinns usw., so kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: I. Das negativere Potential entspricht der Bildung der Ionen geringerer Wertigkeitsstufe II. das negativere Potential entspricht der Bildung der höherwertigen Ionen. Im ersten Falle ist das Potential der Ionenbildung:

$$\text{a)} \quad E_{M \to M_n} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M_n}} \quad ,$$

[1]) Entnommen von F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 339.

im zweiten Falle:

$$\text{b)} \quad E_{M \rightarrow M_h} = \frac{RT}{hF} \ln \frac{P_M}{p_{M_h}} \quad ,$$

wo n und h die Wertigkeiten bedeuten. Zwischen diesen Größen und dem Potential des Übergangs von der niederen in die höhere Verbindungsstufe:

$$\text{c)} \quad E_{M_n - M_h} = \frac{RT}{(h-n)F} \ln K \frac{p_{M_n}}{p_{M_h}}$$

muß ein einfacher Zusammenhang bestehen, denn die elektrische Arbeit, die durch den direkten Übergang eines Grammatoms des Metalls in sein höherwertiges Ion gewonnen wird, kann nach dem bekannten Prinzip der Thermodynamik von jener nicht verschieden sein, welche erhalten wird, wenn unmittelbar die niederwertigen Ionen aus dem Metall entstehen und erst diese in die höhere Verbindungsstufe übergeführt werden. Da die elektrische Arbeit im ersten Falle:

$$hF \cdot E_{M \rightarrow M_h} \quad ,$$

im zweiten Falle:

$$nF \cdot E_{M \rightarrow M_n} + (h-n) F \cdot E_{M_n \rightarrow M_h}$$

ist, so folgt:

$$E_{M \rightarrow M_h} = \frac{n \cdot E_{M \rightarrow M_n} + (h-n) E_{M_n \rightarrow M_h}}{h} \quad .$$

Diese Beziehung sagt aus, daß die E.K. die zur Oxydation der niedrigsten Stufe direkt in die höchste erforderlich ist, stets zwischen den E.K. liegt, welche zur Oxydation der niedrigsten in die mittlere und der mittleren in die höchste erforderlich sind.[1]) Die Formeln beziehen sich auf solche Konzentrationen der höherwertigen Ionen M_h, die im Falle b und c gleich sind, wogegen die Konzentration der niederwertigen Ionen M_n im Falle a und c dieselbe ist.

Den mit I bezeichneten Fall finden wir bei der anodischen Auflösung des Eisens; dieses Metall zeigt etwa in normaler Eisenchlorürlösung ein Potential von $\varepsilon_h = -0{,}46$ Volt, während das Potential einer möglichst chloridfreien, einfach normalen Eisenchlorürlösung gegen Platin ungefähr $+0{,}3$ Volt[2]) und das Normalpotential $Fe/Fe^{\cdot\cdot\cdot} = -0{,}04$ Volt beträgt. Ferriionen haben demnach eine sehr große Tendenz in Ferroionen überzugehen und werden von Eisen zu Ferroionen reduziert. Tauchen wir Eisen in eine an Eisenionen freie Lösung, so wird bei anodischer Belastung zuerst reichlich $Fe^{\cdot\cdot}$ in Lösung entsendet, dadurch wird das Potential a immer weniger negativ und die theoretisch stets vorhandene, praktisch kaum nachweisbare Entsendung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird immer größer.

Wegen der viel negativeren a)-Potentiale sowohl bei anodischer Auflösung des Eisens in Salzsäure oder Schwefelsäure als auch bei der des Zinns in Salzsäure[3]), Schwefelsäure und ihren Natriumsalzen[4]), von Blei in Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Natronlauge[5]) entstehen praktisch nur zweiwertige Ionen, während Quecksilber neben Merkuroionen nicht unerhebliche Mengen von Merkuriionen in Lösung sendet. Hier liegen die Potentiale a und b schon wesentlich näher und so kommt unabhängig von der Gesamtkonzentration auf je 120 Merkuroionen je ein Merkuriion.[6]) Während also das Eisen praktisch ausschließlich als Ferroion

---

[1]) R. Luther, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 488. 1900; **36.** 391. 1901.

[2]) R. Peters, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 193. 1898; W. Maitland, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 263. 1906.

[3]) H. Wohlwill, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 635. 1903.

[4]) K. Elbs und H. Thümmel, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 364. 1904; K. Elbs und R. Nübling, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 781. 1903.

[5]) K. Elbs und J. Forssell, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 760. 1902.

[6]) A. Ogg, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 293. 1898; E. Abel, Ztschr. f. anorg. Chem. **26.** 375. 1901; R. Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 457. 1906.

in Salz- oder Schwefelsäure in Lösung geht, werden etwa 0,4% des Quecksilbers als Merkurisalz und nur 99,6% als Merkurosalz anodisch gelöst.

Als Fall II haben wir den bezeichnet, in welchem das Potential der Entstehung der höheren Wertigkeitsstufe das negativere ist, in welchem also dieser Vorgang der am leichtesten stattfindende ist. Hierher gehört der am ausführlichsten untersuchte und wohl auch praktisch wichtigste Fall der anodischen Auflösung des Kupfers. Die drei Potentiale sind hier[1]):

$$\varepsilon_{Cu/Cu^{\cdot}} = + 0{,}51 \text{ Volt},$$
$$\varepsilon_{Cu/Cu^{\cdot\cdot}} = + 0{,}33 \text{ Volt},$$
$$\varepsilon_{Cu^{\cdot}/Cu^{\cdot\cdot}} = + 0{,}15 \text{ Volt}.$$

Und man findet in der Tat, daß in einer mit Kuprosulfat im Gleichgewicht stehenden molekularen Kupfervitriollösung nur $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ Grammol Kuprosalz vorhanden ist. Da mit steigender $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration $\varepsilon_{Cu/Cu^{\cdot\cdot}}$ positiver wird, vermindert sich der Unterschied zwischen $\varepsilon_{Cu,Cu^{\cdot\cdot}}$ und $\varepsilon_{Cu/Cu^{\cdot}}$ und es werden jetzt mehr Kuproionen neben den Kupriionen im Gleichgewichtszustand vorhanden sein. Dasselbe ergibt sich, wenn man die vom Massenwirkungsgesetz geforderte Formel:

$$\frac{C_{Cu^{\cdot\cdot}}}{(C_{Cu^{\cdot}})^2} = \text{konst.}$$

betrachtet.

Während Eisen Ferriionen praktisch völlig zu Ferroionen zu reduzieren vermag, führt hier die Wechselwirkung von Kupfer und Kupriion zu Kuproion. Der Vorgang verläuft allerdings nicht so weitgehend wie im ersten Falle, da der Unterschied der Potentiale der Bildung der zwei verschiedenen Wertigkeitsstufen ein geringerer ist. Das Vorhandensein von Kuproionen in einer mit Kupfer im Gleichgewicht befindlichen Lösung läßt sich leicht nachweisen[2]), insbesondere bei höherer Temperatur, mit welcher die Konstante der obigen Gleichung stark abnimmt. Die starke Temperaturabhängigkeit der Konstante[3]) verursacht die bekannte Erscheinung, daß, wenn eine mit Kupfer behandelte, d. h. dadurch mit Kuprosalz gesättigte, heiße Kupfervitriollösung abgekühlt wird, sich fein verteiltes, metallisches Kupfer abscheidet[4]); das beim Abkühlen zerfallende Kuprosalz liefert eben nebst Kupfersulfat metallisches Kupfer.

Belastet man eine Kupferelektrode in Schwefelsäure anodisch, so werden zuerst so gut wie ausschließlich Kupriionen in Lösung entsendet; je konzentrierter der Elektrolyt an diesen Ionen wird, um so merklicher, obzwar noch immer sehr gering, wird die Entsendung von Kuproionen. Eine starke Belastung der Anode wird sowohl die Konzentrationspolarisation wie auch die chemische Polarisation an der Anode begünstigen, das $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$-Potential positiver gestalten und somit die Entsendung von Kuproionen erleichtern. Die vermehrte Kuproionenbildung an stark belasteten Anoden macht sich so im Kupfercoulometer (S. 485) wie bei der technischen Kupferraffination[5]) störend bemerkbar.

Dasselbe gilt von Silber, sofern es sich um das Silbercoulometer handelt (S. 477), und auch Gold zeigt ein ähnliches Verhalten wie Kupfer. Es entstehen vornehmlich $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, aber auch $Au^{\cdot}$, wobei der Anteil, welcher der Bildung von Auroionen zukommt, von der Temperatur und auch von der Stromdichte in hohem Maße abhängt.[6])

---

[1]) R. Luther, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 395. 1901.
[2]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., Bd. IV, S. 562, 1835.
[3]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 501. 1899.
[4]) F. Foerster und O. Seidel, Ztschr. f. anorg. Chem. **14.** 106. 1897.
[5]) E. Wohlwill, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 311. 1903.
[6]) E. Wohlwill, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 402, 421. 1898; M. Henriot und F. Raoult, C. R. **155.** 1085. 1912.



Periodische Schwankungen im anodischen Verhalten.

Mitunter verlaufen an der Anode verschiedene Vorgänge, die periodisch abwechseln.[1] Z. B. kommt es bei der Elektrolyse von Sulfiden leicht zur Schwefelabscheidung, wenn die Anode stark belastet wird; der Schwefelüberzug ruft einen Anstieg des Anodenpotentials und somit ein Sinken der Stromstärke hervor; die letztere wird erst wieder ansteigen, bis die Sulfide den Schwefel zu Polysulfiden gelöst haben; jetzt wird die Möglichkeit einer erneuerten Schwefelabscheidung gegeben sein usw.

Während im erwähnten Falle die periodische Erscheinung aufhört, sobald man den Elektrolyten lebhaft bewegt, tritt sie bei der Elektrolyse einer schwach alkalischen Alkaliformiatlösung auch im bewegten Elektrolyten auf. Das Natriumformiat wird in 0,1-n. alkalischer Lösung, bei einer Stromdichte von 10 Milliamp./qcm bei 75°, bei einer Klemmspannung von 0,8 Volt ohne Gasentwicklung glatt oxydiert, in 0,5-n. alkalischer Lösung erst bei einer Klemmspannung von 1,7 Volt und unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. Liegt die Alkalität zwischen den zwei genannten Werten, so wechseln die zwei erwähnten Anodenvorgänge periodisch in kurzen Zeiträumen ab.[2]

Auch eine periodische Passivität des Eisens läßt sich durch Zusatz von Halogenionen zum Elektrolyten erreichen.[3]

45. Das anodische Verhalten von Legierungen.

Wir unterscheiden drei Fälle: a) Die Legierung besteht aus einem Gemenge der einzelnen Metalle, b) es liegt eine feste Lösung vor, c) die Metalle bilden Verbindungen untereinander.

Im Falle a liegen die einzelnen Metalle gewissermaßen ungestört nebeneinander und es geht praktisch solange nur das unedelste in Lösung als wenn auch nur kleine Mengen desselben im Elektrodenvolumen vorliegen. Erst von da an verschiebt sich das Elektrodenpotential, das bis jetzt dem des unedelsten Bestandteils in reinem Zustande entsprach, in bedeutendem Maße.[4]

Meistens vermag ein Metall ein anderes, wenn auch nur in geringem Maße, zu lösen. Löst das Metall A bis zu einem bestimmten Maße B, B wieder beschränkt A auf, so wird so die Lösungstension von A, wie die von B in der festen Lösung, erniedrigt erscheinen. So erscheint eine Kupfer-Silber-Legierung[5], die 5,1% Ag enthält, um 11 Millivolt edler als reines Kupfer und das Potential wird mit steigendem Silbergehalt allmählich edler. Einem Kupfergehalt von 1,7% entspricht dann ein um 70 Millivolt edleres Potential, als dem reinen Kupfer.

In geringerem Maße als das sich auch nur beschränkt lösende Silber und Kupfer lösen sich Kadmium und Zinn; der Zusatz der ersten 94% Zinn zum Kadmium beeinflußt dessen Potential kaum merklich, erst beim Heruntergehen des Kadmiumgehaltes auf 2,7% wird eine Verschiebung des Potentials um 2,6 Millivolt, auf 1,1% um 137,6 Millivolt wahrgenommen.

---

[1]) C. Koelichen, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 629. 1901; F. W. Küster, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 113. 1905; A. Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 633. 1901; A. Thiel und A. Windelschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 317. 1907; G. Dietrich, Dissert. Münster 1910; R. Kremann, Die periodischen Erscheinungen in der Chemie, Stuttgart 1913.

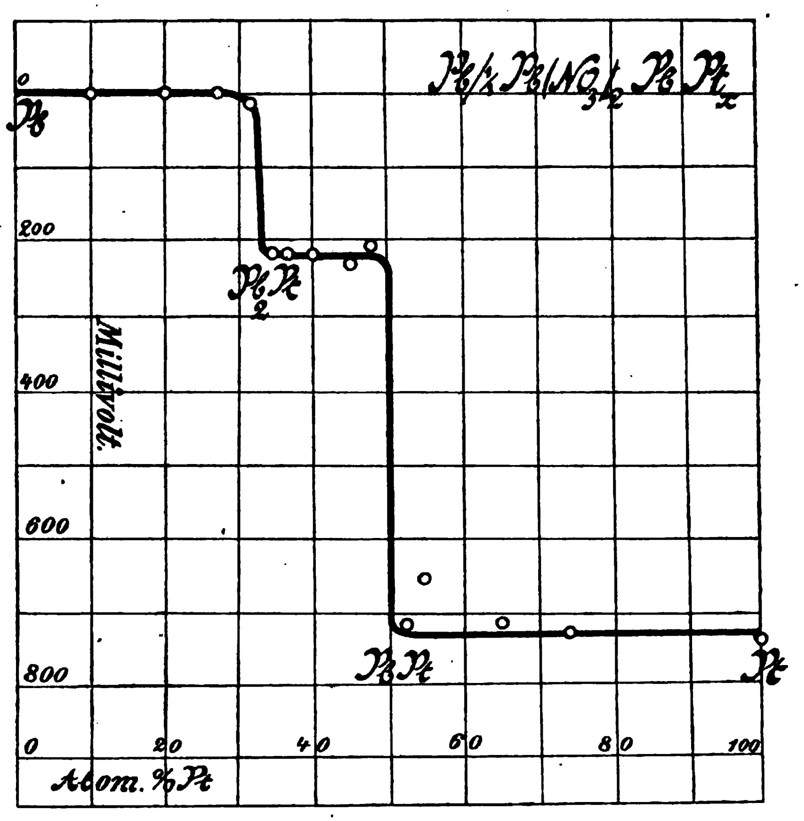
[2]) P. Stählin, Dissert. Zürich 1908; F. Foerster und A. Piguet, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 729. 1909; J. Früh, Dissert. Dresden 1911.

[3]) A. Smits und C. A. Lobry de Bruyn, Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam **18.** 807. 1916; vgl. auch Kistiakowsky, Nernst-Festschrift S. 215; vgl. auch Herschel, Pogg. Ann. **32.** 212. 1834; Schönbein, Pogg. Ann. **38.** 447. 1836; Joule, Phil. Mag. **24.** 108. 1844.

[4]) St. Lindeck, Wied. Ann. **35.** 311. 1888.

[5]) Herschkowitsch, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 123. 1898; vgl. auch A. Succheni, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 726. 1906; A. P. Laurie, Journ. Chem. Soc. **53.** 104. 1888; **55.** 677. 1889; Phil. Mag. (5) **33.** 94. 1892.

Löst man in Blei Wismut auf, so wird das Potential allmählich edler, bis dem Blei 10% Bi zugefügt ist, von da an vermag das Blei kein Wismut mehr zu lösen und so ändert sich auch das Potential der Legierung nicht, doch vermag Wismut gleichfalls 10% Blei aufzulösen, was zur Folge hat, daß, sobald der Wismutgehalt der Legierung 90% erreicht hat, das Potential sich wieder zu verschieben beginnt und allmählich das des reinen Wismuts erreicht.[1]) Dieser Fall erinnert durchaus an den des mit Wasser gesättigten Äthers und mit Äther gesättigten Wassers, wo auch zwei sich beschränkt lösende Bestandteile vorliegen, die gegenseitig ihren Dampfdruck erniedrigen, und wo gleichfalls ein unveränderlicher Dampfdruck



Figur 304.[2])

bei konstanter Temperatur so lange besteht, als die zwei Phasen nebeneinander vorhanden sind.

Häufig bilden die Bestandteile der Legierung Verbindungen untereinander; das Vorliegen solcher Verbindungen äußert sich im Auftreten eines Knickpunktes in der Kurve, welche das Potential als Funktion der Zusammensetzung der Legierung darstellt. So zeigt die Fig. 304, welche das Potential verschieden zusammengesetzter Blei-Platin-Lösungen gegenüber einer 1-n. $Pb(NO_3)_2$-Lösung darstellt, schroff ausgeprägte Knickpunkte, welche dem Auftreten der Verbindungen Pb_2Pt und PbPt entsprechen.[3]) Ein Zusatz von Platin ändert zuerst das Potential des Bleis fast gar nicht, in allen Schmelzen, die weniger als 32 Atomprozent Pt enthalten, tritt eben als eine der Phasen das reine Blei auf, das potentialbestimmend wirkt. In

[1]) Shepherd, Journ. Phys. Chem. 7. 15. 1903.
[2]) Aus Ztschr. f. anorg. Chem. 62. (1909).
[3]) Puschin und Laschtschenko, Ztschr. f. anorg. Chem. 62. 34. 1909.

an Platin reicheren Legierungen ist zuerst die Verbindung Pb_2Pt potentialbestimmend; sobald der Platingehalt der Legierung 50 Atomprozent überschreitet, beobachten wir auf der Kurve eine zweite Diskontinuität, die gleichfalls eine Verbindung, nämlich das Monoplatinid des Bleis PbPt, charakterisiert. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Legierungen von Blei mit Palladium.[1]

Der Abfall des Potentials der technisch wichtigen Legierungen von Kupfer mit Zinn[2]) findet schon für die Legierungen mit 28 Molprozenten Zinn statt, es fällt das Potential dann weiter und bleibt für alle Legierungen mit weniger als 25 Molprozenten Zinn konstant. Das wird so gedeutet, daß die entstehende Verbindung Cu_3Sn größere Mengen Zinn auflöst, so daß der Abfall des Potentials schon in Gegenwart von überschüssigem Zinn stattfindet. Das Potential der Verbindung Cu_3Sn entspircht dem des reinen Kupfers.

Die Ermittlung des Potentials von Legierungen als Funktion ihrer Zusammensetzung wird in der Metallographie zur Feststellung von Metallverbindungen benützt und bildet so eine der zahlreichen Hilfsmethoden dieses Wissenszweiges.[3])

46. Der Vorgang der anodischen Auflösung von Legierungen.

Die obigen Darlegungen beziehen sich auf das Potential unbelasteter Elektroden, bei der elektrolytischen Auflösung der Anode wird ein noch mannigfaltigeres Verhalten wahrgenommen. Der Lösungsvorgang findet nur in den an die Lösung grenzenden Oberflächenschichten statt; wird aus dieser der unedelste Bestandteil herausgelöst, so kommt eben die Reihe an die weniger unedlen. Dies wird um so später stattfinden, je reicher die Anode an dem unedelsten Bestandteil ist und je mehr Kanäle und Poren der in die Elektrode eindringende Elektrolyt findet und je leichter die edleren Bestandteile der Elektrode abbröckeln.

Überhaupt spielt neben der Gleichmäßigkeit der chemischen Zusammensetzung der Legierung auch die ihrer mechanischen Struktur eine große Rolle; ist diese nicht ganz gleichmäßig, so wird die Anode an verschiedenen Teilen ganz verschiedentlich aufgezehrt, wobei unter Umständen große Löcher und andere Unregelmäßigkeiten entstehen.

Nach dem Gesagten ist verständlich, warum die Trennung zweier miteinander legierten Metalle durch anodisches Herauslösen des unedleren Bestandteils nicht gelingt, wenn wir von der Trennung des flüssigen Quecksilbers von in diesem aufgelösten unedleren Metallen absehen.

Auch die alleinige anodische Auflösung des unedelsten Bestandteils der Legierung gelingt nur selten; bei der anodischen Behandlung nur geringe Mengen von Blei, Kadmium und Eisen enthaltenden Zinks wurde z. B. wahrgenommen[4]), daß sich auch diese Stoffe anodisch auflösen, nicht nur das vorwiegend vorliegende viel negativere Zink. Aus einer 50% Silber enthaltenden Silber-Kupfer-Legierung geht nicht nur Kupfer in den Elektrolyten über, ebenso läßt sich bei der anodischen Behandlung einer Kupfer-Zinn-Legierung, sowohl in Zinnchlorür als in Kupfersulfat, nicht verhindern, daß beide Bestandteile in den Elektrolyten übergehen.

[1]) N. Puschin und N. Paschsky, Journ. russ. chem. Ges. **40.** 1908. 826.

[2]) M. Herschkowitsch, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 150. 1898; vgl. auch N. Puschin, Ztschr. f. anorg. Chem. **56.** 1. 1908; A. P. Laurie, Journ. Chem. Soc. **53.** 104. 1888; **55.** 677. 1889; Phil. Mag. **33.** 94. 1892; A. Succheni, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 726. 1906.

[3]) G. Tammann, Lehrb. d. Metallographie, 1914; Desch, Metallographie, 1914; E. Heyn, Handb. d. Materialkunde, 2. Aufl.; vgl. auch insbesondere G. Tammann, Götting. Nachr. **4** (3) 345. 1918; Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **107.** 224. 1919.

[4]) F. Mylius und O. Fromm, Ztschr. f. anorg. Chem. **9.** 163. 1895; vgl. auch B. E. Curry, Journ. Phys. Chem. **10.** 474. 1906; **11.** 425. 1907; A. Th. Lincoln, D. Klein und P. H. Howe, Journ. Phys. Chem. **11.** 501. 1907; W. S. Rowland, Journ. Phys. Chem. **12.** 180. 1908; P. Denso, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 135. 1903.

Besondere Beachtung verlangt die starke Polarisation, welche manche Metalle, wenn anodisch beansprucht, aufweisen, falls sie mit einem edleren legiert worden sind.[1]) Reibt man z. B. wenig Quecksilber in eine Kupferoberfläche ein, so ändert sich das Gleichgewichtspotential der Elektrode nur wenig, ihre Polarisation steigt dagegen bei einer Belastung von 0,03 Amp./qcm von 33 Millivolt auf 161 Millivolt. Dasselbe Verhalten zeigt die Legierung von Silber mit Kupfer, ferner die von Kadmium mit Quecksilber oder Silber. Die Stromdichte-Spannungskurve besitzt einen Wendepunkt, wonach die Spannung steil ansteigt, genau so, wie es bei der anodischen Behandlung eines passiven Metalles der Fall ist. Auch die typischen Hysteresiserscheinungen der passiven Metalle kommen hier zum Vorschein. Die Hemmung der anodischen Aussendung von Kupferionen findet ihr Gegenstück in der bereits besprochenen (S. 548) Hemmung, welche die Wasserstoffabscheidung an einer Palladiumelektrode durch die Gegenwart von Zinksalz im Elektrolyten erleidet.[2])

V. Die Zwitterelemente.

Von den Elementen, die einen Übergang zwischen den Metallen und Nichtmetallen bilden, haben viele die Fähigkeit, sowohl Anionen wie Kationen zu bilden. Polarisiert man z. B. eine Jodanode in Schwefelsäurelösung, so entstehen fünfwertige Jodkationen, die dann sekundär Jodationen bilden. Bei der Belastung einer Jodkathode entstehen wieder zweiwertige Jodanionen. In der Chlor- und Bromjodschmelze ist das Jod als Kation vorhanden.[3])

Solche Zwitterelemente sind ferner Schwefel, Selen, Tellur, Arsen und Antimon. Polarisiert man zwei Tellurstäbe in Kalilauge, so gehen beide Elektroden in Lösung. Die Kathode sendet Te'' in Lösung, die dann Polytelluride, im wesentlichen K_2Te_2, bilden. Die Anode entsendet $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in die Lauge, die mit dieser unter Bildung von tellurigsaurem Kalium $KTeO_3'$ reagieren.[4])

VI. Die Theorie der Elektroanalyse.

47. Allgemeines.

Die Bedingung der elektroanalytischen Bestimmbarkeit eines Elementes ist die, daß es sich in elementarer Form oder in der von wohldefinierten Verbindungen in wägbarem Zustande und quantitativ elektrolytisch abscheiden läßt. In elementarer Form können die Platinmetalle, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut, Antimon, Zinn, auch Arsen, ferner Blei, Kadmium, Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Thallium, Indium, Tellur, in Form von Verbindungen Blei, Mangan, Molybdän, Vanadin, Uran, Chrom, Aluminium, die Alkalien, Erdalkalien und Halogene abgeschieden und gewogen werden.[5])

Die Zersetzungsspannungen der verschiedenen Elemente sind zumindest merklich verschieden — die Normalpotentiale des einander so nahe stehenden Nickels und Kobalts unterscheiden sich noch um 60 Millivolt —, ihre Verschiedenheit kann noch wesentlich vergrößert werden durch Anwendung komplexer Salze.

---

[1]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 520. 1913.

[2]) M. Le Blanc, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 813. 1905; **12**. 649. 1906; M. Le Blanc und D. Reichinstein, ebenda **15**. 261. 1909; vgl. auch F. Müller und R. Lucas, ebenda **11**. 521. 1905; W. Müller und R. Nowakowski, ebenda **11**. 931. 1905.

[3]) L. Brunner und E. Bekier, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 368. 1912.

[4]) G. Magnus, Pogg. Ann. **17**. 521. 1829; J. C. Poggendorff, ebenda **75**. 349. 1898; E. Müller und R. Lucas, a. a. O.; E. Müller und R. Nowakowski, a. a. O.

[5]) Vgl. B. Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle, Halle 1897; A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 5. Aufl., Berlin 1908; E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, 4. Aufl., Leipzig 1908; A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart 1908; W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden, Berlin 1915.

die ein bequemes Mittel bieten, die Ionenkonzentration, d. h. das Glied p in der Gleichung $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$, und so auch E, die Zersetzungsspannung, zu variieren[1]); so rücken in alkalischer Tartratlösung die Zersetzungsspannungen des Nickels und Kobalts um mehr als 1 Volt auseinander.[2]) Durch die Verschiedenheit der Abscheidungspotentiale ihrer Ionen wird die vielfach so sehr weitgehende elektrolytische Trennbarkeit der Elemente ermöglicht. Deren weitere Bedingung ist allerdings das Ausbleiben der Depolarisation der Abscheidung des unedleren Metalls seitens des edleren, die z. B. im Falle der Nickel-Kobalt-Trennung nicht erfüllt ist, da das Kobalt auf die Nickelabscheidung depolarisierend wirkt.

Die elektroanalytische Bestimmung erfolgt stets aus wässeriger Lösung, eine saubere und prompte Trennung des elektrolytischen Niederschlages von der Schmelze ist ja bei der schmelzflüssigen Elektrolyse nicht möglich, die Ausbildung der Elektroanalyse in nichtwässerigen Lösungsmitteln, in denen übrigens die meisten Salze weniger gut löslich sind und auch weniger gut leiten als in Wasser, ist noch ausständig.

Da in wässeriger Lösung neben den Ionen des abzuscheidenden Metalles zumindest noch Wasserstoffionen vorhanden sind so handelt es sich bei der elektroanalytischen Bestimmung eines Metalles eigentlich stets um eine Trennung; da aber der abgeschiedene Wasserstoff in Gasform entweicht, wirkt seine Mitabscheidung ganz anders, als die von metallischen Substanzen; unter Umständen wird sogar die Wasserstoffabscheidung künstlich gefördert, um einen frei verfügbaren Stromanteil festzulegen und so die Mitabscheidung anderer Metalle zu verhindern. Die zur Mitabscheidung gelangenden Wasserstoffmengen werden sehr verschiedene sein, je nachdem man die Elektrolyse bei konstanter Stromstärke oder konstanter Spannung ausführt.

48. Abscheidung bei konstanter Stromstärke.

Eine Kupfer- und Eisensulfat enthaltende Lösung wird mit konstanter Stromstärke elektrolysiert. Zunächst wird der Strom quantitativ zur Kupferabscheidung verbraucht; je größer die konstante Stromdichte ist, desto schneller tritt eine Verarmung der Kathodenumgebung an Kupferionen ein, der Stromdurchgang wird jetzt immer mehr durch Mitabscheidung von Wasserstoff bewirkt. Das Kupfer ist um 0,3 Volt edler als der Wasserstoff, dessen Abscheidung, zumal an dem mehr oder minder rauhen kathodisch niedergeschlagenen Kupfer keine größere Verzögerung erleidet, und so kommt es zu keiner Mitabscheidung des Eisens, auch dann nicht, wenn die Elektrolyse nach der quantitativen Abscheidung des Kupfers lange und mit beträchtlicher Stromdichte weitergeführt wird, es wird dann eben der gesamte Strom zur Wasserstoffabscheidung verbraucht. Beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke kommt es immer zu einer beträchtlichen Wasserstoffabscheidung, die letztere spielt bei den elektroanalytischen Trennungen eine sehr wichtige Rolle; gelingt es, den gesamten Stromanteil, der nicht zur Abscheidung des zu bestimmenden Metalles benützt wird, völlig der Wasserstoffabscheidung aufzuzwingen, so wird dadurch erreicht, daß die übrigen vorhandenen Kationen in der Lösung verbleiben.

Die beträchtliche Überspannung, die der Wasserstoff insbesondere an Zink, Kadmium und Blei zeigt, ermöglicht andererseits, diese Metalle, die ja unedler als der Wasserstoff sind, mehr oder minder quantitativ auch aus saurer Lösung zu gewinnen, ferner etwa Kadmium von Zink zu trennen. Die Überspannung hängt auch von der mechanischen Beschaffenheit der Kathode ab und, da die Struktur

[1]) Vgl. J. E. Root, Journ. Phys. Chem. 7. 428. 1903; A. Brunner, Dissert. Zürich 1907.
[2]) J. E. Root, Journ. Phys. Chem. 9. 1. 1905.

des kathodischen Niederschlages eine Funktion der Stromdichte ist, so wird deren Größe die Überspannung und somit den Trennungsvorgang wesentlich beeinflussen. Bei der Anwendung einer bestimmten Stromdichte wird man auch berücksichtigen müssen, wie die Überspannung des Wasserstoffs und eventuell auch anderer kathodisch zur Abscheidung gelangender Substanzen, wie etwa der Eisenmetalle durch sie beeinflußt wird. Der Anwendung der vielseitigen Erfahrungen über die Verzögerungsvorgänge (siehe S. 517) kommt in der Elektroanalyse ein breiter Raum zu. Man wird etwa, um die Überspannung des Wasserstoffs zu erhöhen und dadurch die Abscheidung des Kadmiums zu erleichtern, ein glattes Kadmiumblech als Kathode verwenden[1]); beim Abscheiden des Nickels aus schwefelsaurer Lösung, bei erhöhter Temperatur, etwa 75°, arbeiten, um die Hemmung, welcher die Entladung der Nickelionen unterliegt, zu vermindern[2]), wobei die Überspannung des Wasserstoffs, die ja ohnehin gering ist, nicht wesentlich beeinflußt wird; will man dagegen ein edleres Metall, etwa Kupfer von Nickel, trennen, so wird man den umgekehrten Weg einschlagen und die Hemmung der Nickelabscheidung möglichst zu vergrößern suchen.

Sucht man die Wasserstoffabscheidung zu erleichtern, so erreicht man das durch Zusatz von Depolarisatoren, etwa von Salpetersäure, die den abgeschiedenen Wasserstoff sofort immer fortschaffen und somit das Ansteigen des Kathodenpotentials zum Wert der reversiblen Wasserstoffabscheidung verhindern. Solche Zusätze haben auch den Vorteil, daß sie die lockere Abscheidung der letzten Metallmengen, etwa bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung in eine dichte verwandeln, da die schwammige Struktur durch die gleichzeitige Abscheidung einer sehr großen Wasserstoffmenge hervorgerufen wird und es bei der elektroanalytischen Bestimmung stets erforderlich ist, das Metall in gut haftender und wägbarer Form abzuscheiden.

Nicht nur die Nitrate, auch die Chloride wirken als Depolarisatoren, in schwach alkalischer Lösung bildet sich nämlich anodisch Hypochlorit, das den Wasserstoff kräftig oxydiert.[3]) Verhindert der Wasserstoffionengehalt der sauren Lösung die quantitative Metallfällung, so sucht man die Trennung in neutraler oder alkalischer Lösung auszuführen. Das ist stets möglich, wenn die Hydroxyde entweder im Überschuß von Ammoniak, wie bei Nickel und Kobalt, oder aber in dem von Natronlauge, wie beim Zink, lölisch sind. In der großen Mehrzahl der Fälle erreicht man ein starkes Zurückdrängen der Wasserstoffionenkonzentration und gleichzeitig Unfällbarkeit des Metalls durch Alkal en durch Anwendung von Komplexsalzen, Metalldoppelzyaniden, Rhodaniden, Sulfosalzen, Metallverbindungen der oxalsauren weinsauren Alkalien usw.

Komplexsalze werden in der Elektroanalyse sehr häufig angewandt; sie ermöglichen neben den bereits erwähnten Vorteilen das Gewinnen glatter, massiver Metallniederschläge auch in solchen Fällen, wo dies durch Elektrolyse der einfachen Salze nicht möglich ist. So scheidet sich Zinn aus Sulfostannat- oder Oxalatlösung in kompaktem, schön metallischem Zustand ab, während das aus der Lösung seiner einfachen Salze nicht gelingt.

Die Konzentration der freien Metallionen ist in den Lösungen ihrer komplexen Salze meist eine sehr geringe; ist deren Nachbildungsgeschwindigkeit gleichfalls gering, d. h. die Hemmung, welche die Entladung des Metallions an der Kathode erleidet, groß, so findet die Abscheidung des Metalls, wie etwa des Kupfers und Zinks aus stark zynakalischer Lösung, nur sehr langsam statt.[4]) Temperatursteigerung ist hier ein sehr wirksames Mittel, um einen schnellen Gang der Ab-

---

[1]) A. Beyer, Dissert. Dresden 1906.

[2]) P. Denso, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 463. 1903; M. Schade, Dissert. Dresden 1912.

[3]) Vgl. F. Oettel, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 192. 1894.

[4]) F. Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 406. 1905; A. Fischer, Ztschr. f angew. Chem. **20.** 136. 1907; F. Foerster und A. Brunner, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 563. 1907.

scheidung zu erreichen. Bedeutender sind die Unzukömmlichkeiten bei Anwendung von Komplexsalzen, die dadurch entstehen, daß das häufig verwandte Zyankalium auf die Platinanode etwas lösend wirkt und das Edelmetall dann im kathodischen Niederschlag erscheint[1]), daß ferner bei Anwendung kohlenstoffhaltiger Komplexbildner die Eisenmetalle kohlenstoffhaltig[2]), aus Sulfosalzlösungen das Antimon schwefelhaltig[3]) ausfallen usw. und somit ein unrichtiges Analysenergebnis liefern. Deshalb wird namentlich in neuerer Zeit mit Nachdruck empfohlen[4]), tunlichst die einfachen Salze, am zweckmäßigsten die Sulfate in der Elektroanalyse zu verwenden, was im Falle von Silber, Kupfer, Kadmium, Nickel, Kobalt und Zink durchaus gelingt.

Das Arbeiten bei konstanter Stromdichte ist das älteste und wohl auch das bequemste elektroanalytische Verfahren; neben den bereits erwähnten Vorteilen und Nachteilen haftet ihm jedoch der prinzipielle Fehler an, daß mit fortschreitender Abscheidung des zu bestimmenden Elementes ein immer zunehmender Stromanteil Wasserstoff oder andere in der Lösung vorhandene Substanzen zur Abscheidung bringt, was zur Quelle ernster Fehler werden kann. Von diesem prinzipiellen Fehler völlig frei ist das Arbeiten bei begrenzt gehaltenem Kathodenpotential.

49. Abscheidung bei begrenzt gehaltenem Kathodenpotential.

Wir knüpfen wieder an die Elektrolyse einer etwa 0,1-n. Kupfersulfatlösung an; die Zerlegung wird mit einer Stromdichte von z. B. 10 Milliampere per qcm begonnen, das Kathodenpotential ist zunächst das einer $Cu/CuSO_4$ 0,1-n. Elektrode, also $E_H = + 0{,}278$ Volt. Parallel mit dem Ausfällen des Kupfers steigt das Kathodenpotential, doch wird die Belastung derart gewählt, daß es z. B. nicht über $E_H = + 0{,}162$ Volt, das Potential der Elektrode $Cu/CuSO_4$, 10^{-5}-n., ansteigen kann. Nachdem jetzt der Kupfergehalt des Elektrolyten auf ein Zehntausendstel des ursprünglichen Wertes gesunken, also eine praktisch quantitative Fällung des Kupfers eingetreten ist, wird kein Kupfer mehr abgeschieden und, da auch kein Wasserstoff bei diesem Potential zur Abscheidung gelangen kann, wird von diesem Punkt an, von einem geringeren Reststrom (siehe S. 508) abgesehen, kein Strom mehr durch das System fließen. Das rapide Abfallen der Stromstärke zeigt hier das Beenden der Abscheidung an. Man kann deshalb beim Arbeiten bei begrenzt gehaltenem Kathodenpotential auf den, bei der zuerst geschilderten Arbeitsweise stets erforderlichen, qualitativ analytischen Nachweis, daß im Elektrolyten kein Kupfer mehr vorliegt, verzichten. Die lästige, eventuell zur Schwammbildung führende Wasserstoffentwicklung bleibt hier aus.

Unter Umständen kann man die zur Ausführung der geschilderten Arbeitsweise notwendige umständliche Anordnung vermeiden und sich mit dem Arbeiten bei begrenzter Klemmenspannung begnügen. Handelt es sich um die Trennung des Kupfers von Ni, Co, Fe, Cd, Zn in schwefelsaurer Lösung, so führt man die Elektrolyse mit einem Bleisammler aus, dessen Klemmenspannung 2 Volt beträgt und somit zum Erreichen der Zersetzungsspannung einer 10^{-10}-n. $CuSO_4$-Lösung noch ausreicht — also zu einer viel vollständigeren Fällung, als es auch die genaueste Analyse fordert —, ohne die der Schwefelsäure oder der Sulfate auch nur von

[1]) A. L. Flaningen, Journ. Amer. Chem. Soc. **29.** 455. 1907; A. Windelschmidt, Dissert. Münster 1907; vgl. auch F. Glaser, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 11. 1903; A. Thiel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37.** 961. 1904, wo Beobachtungen über die Angreifbarkeit von Platinkathoden mitgeteilt werden.

[2]) S. Avery und B. Dabes, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **32.** 64. 1899; F. Grell, ebenda **32.** 806. 1899; H. Verwer, Chem. Ztg. **25.** 792. 1901.

[3]) F. Henz, Ztschr. f. anorg. Chem. **37.** 1. 1903; F. Foerster und J. Wolf, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 205. 1907; J. M. M. Dormaar, Ztschr. f. anorg. Chem. **53.** 349. 1907.

[4]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 396.

einem der oben angeführten Metalle zu erreichen.[1]) Die Klemmenspannung eines Edisonakkumulators (1,36 Volt) genügt wieder, um Silber aus einer Sulfatlösung abzuscheiden und ist zu gering, um eine störende Mitabscheidung von Kupfer, Wismut u. dgl. zu ermöglichen.[2])

Beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke rührt der kathodisch entwickelte Wasserstoff, beim Arbeiten mit begrenztem Kathodenpotential ist diese günstige Wirkung nicht vorhanden; man sorgt deshalb hier zweckmäßig, die an sich langsame freiwillige Diffusion der Kupferionen aus dem Inneren des Elektrolyten zur Kathodenfläche anders zu beschleunigen und dadurch die sonst sehr lange Zeitdauer der Elektrolyse zu verkürzen. Günstige Form der Elektroden, Erhöhung der Temperatur, Anwendung möglichst konzentrierter Lösungen und künstliche Rührung werden zu diesem Zweck mit Erfolg angewandt und ermöglichen sogar die Ausführung von Elektrolysen in ganz kurzen Zeiten.

50. Die Schnellelektrolyse.[3])

Eine Steigerung des Diffusionsquerschnitts wird durch eine möglichst symmetrische Anordnung der Anode und Kathode erreicht, ferner dadurch, daß die Kathode von allen Seiten gleich leicht dem Elektrolyten zugänglich ist, welchen Bedingungen am besten konzentrisch angeordnete Netzelektroden[4]) entsprechen, die auch die wertvolle Eigenschaft besitzen, das Festhalten von Metallniederschlägen zu fördern. Anwendung konaxial ineinander gesetzter Platintiegel, wo der Elektrolyt nur den schmalen Ringraum zwischen beiden einnimmt[5]), ermöglicht die Verkürzung des Diffusionsweges. Noch wesentlicher als die Wahl der Elektroden — es sind zahlreiche Formen und Anordnungen vorgeschlagen worden[6]) — ist zum Erreichen einer kurzen Analysendauer die Güte der Rührung. Mechanisch wirkende Rührer, Gase oder magnetische Kräfte werden bei der Schnellelektrolyse verwendet. Die Wirkung der Rührung auf die Dauer der Elektrolyse geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

Tabelle 25.
Abscheidung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung.[7])

HNO_3 (Spez.-Gew. 1,2) ccm	Tourenzahl des Rührers	Ampere	Temperatur	Dauer in Minuten
20	0	1,0	20°	310
20	800	1,0	20	62
20	800	2,0	20	60
12	800	1,0	20	60
2	800	1,0	20	58
20	1600	1,0	20	52
2	800	2,0	20	48
2	800	2,0	95	40
1	800	3,25	90	20

[1]) P. Denso, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 463. 1903; F. Foerster, Ztschr. f. angew. Chem **19.** 1890. 1906.

[2]) O. Brunck, Ztschr. f. angew. Chem. **24.** 1993. 1911; vgl. auch Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35.** 1871. 1901.

[3]) Vgl. A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart 1908.

[4]) H. Paweck, Chem. Ztg. **24.** 855. 1898; Cl. Winkler, Ber. d Dtsch chem Ges. **32.** 2192. 1899.

[5]) Th. Richards und H. Bisbee, Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 530. 1904.

[6]) Vgl. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 5. Aufl. S. 57.

[7]) A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 65, nach Versuchen von A. Fischer und Hensen.

Erhöhung der Temperatur vergrößert die Diffusionsgeschwindigkeit und wirkt den Reaktionshemmungen entgegen[1]), deshalb werden sowohl die gewöhnlichen, wie die Schnellelektrolysen sehr häufig bei erhöhter Temperatur ausgeführt. Es gibt jedoch Fälle, wo auch eine mäßige Temperaturerhöhung das Analysenergebnis ungünstig beeinflußt, so etwa bei der Trennung edlerer Metalle von Nickel, wo die der Trennung günstige und so erwünschte Hemmung der Nickelabscheidung durch Temperaturerhöhung vermindert wird, oder wenn die Gefahr der chemischen Einwirkung, etwa der in der Lösung vorhandenen Säure, auf das abgeschiedene Metall vorliegt usw.

Auch bei der Schnellelektrolyse wird zuweilen mit begrenztem Kathodenpotential gearbeitet.[2]) Dieses Verfahren kommt vor allem in solchen Fällen in Betracht, in denen die Metalle auch aus sehr verdünnter Lösung mit kleiner Stromdichte noch abgeschieden werden können, also bei den edleren Metallen, ferner bei Blei und Kadmium in sehr schwach saurer Lösung. Eine mathematische Theorie mit und ohne Flüssigkeitsbewegung zu geben, ist wiederholt versucht worden.[3])

51. Geschichtliche Entwicklung der Elektroanalyse.

Wolcott Gibbs[4]) und C. Luckow[5]) sind die Begründer der quantitativen Elektroanalyse, Kupfer das erste nach dieser Methode bestimmte Metall. Luckow gab bereits auch an, daß Blei sich an der Anode quantitativ als Superoxyd abscheidet und als solches bestimmt werden kann.

Ende der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts haben Beilstein und Jarrein[6]) zuerst Metalle aus ihren Komplexsalzen abgeschieden, nämlich Zink und Kadmium aus Lösungen ihrer Doppelzyanide, nahezu gleichzeitig zeigten Fresenius und Bergmann[7]), daß man Nickel und Kobalt aus ammoniakalischer Lösung vorteilhaft bestimmen kann, Classen und Reiss[8]), daß zahlreiche Metalle aus Lösungen ihrer Doppeloxalate sehr vorteilhaft gefällt werden. Classen und seine Mitarbeiter haben auch auf dem Gebiete der Elektrolysenanordnung große Fortschritte erzielt, u. a. die nach diesem Forscher benannten Elektrodenformen eingeführt.

Einen großen Fortschritt bedeutete die Ausführung von Elektrolysen bei konstanter Klemmenspannung. Diese Art der Metallbestimmung hat zuerst Kiliani 1883 ausgeführt, das Wesen des Verfahrens ist aber erst später von H. Freudenberg[9]) auf Grund der Le Blancschen Theorie der Zersetzungsspannung klargestellt worden. Diesem folgte Ende der neunziger Jahre eine sehr nennenswerte Entwicklung der Apparatur der Elektrolyse: H. Paweck[10]) und

[1]) Vgl. A. Hollard und L. Bertiaux, C. R. **137.** 853. 1903; **138.** 1605. 1904; F. Foerster und F. Blankenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 563. 1907.

[2]) Vgl. A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 96.

[3]) A. J. S. Sand, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 1900. 641; Phil. Mag. (6) **1.** 45. 1901; Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 452. 1904; A. Fischer, Chem. Ztg. **31.** 25. 1907; Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 53.

[4]) Wolcott Gibbs, Ztschr. f. analyt. Chem. **3.** 334. 1864.

[5]) C. Luckow, Dingl. polyt. I. **177.** 296. 1865; Ztschr. f. analyt. Chem. **8.** 23. 1869.

[6]) Beilstein und Jarrein, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **12.** 446. 1879.

[7]) Fresenius und Bergmann, Ztschr. f. analyt. Chem. **19.** 320. 1880; vgl. auch E. F. Smith, Amer. Chem. Journ. **1.** 329. 1880.

[8]) Classen und Reiss, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **14.** 1622. 1881.

[9]) H. Freudenberg, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 97. 1893; vgl. auch Bancroft, Mitt. Intern. Kongr. f. ang. Chem. **4.** 703. 1903; H. Daneel, ebenda **4.** 680. 1903; Hollard, Chem. News **87.** 193; **88.** 5; **89.** 110 und 125; F. Foerster, Ztschr. f. anorg. Chem. **19.** 1842. 1906; **29.** 1889. 1901; Medicus, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 696. 1903.

[10]) H. Paweck, Chem. Ztg. **24.** 855. 1898.

Cl. Winkler[1]) haben die Drahtnetzelektrode eingeführt, der bald die Ausgestaltung der Schnellmethoden der Elektroanalyse folgte.

Im Jahre 1886 hatte bereits Klobukow[2]) eine Bewegung des Elektrolyten, zwecks Beschleunigung der Metallabscheidung vorgenommen, seine Anordnung, wie auch die von Jordis[3]), Wimmenauer[4]) und Denso[5]) war noch sehr unvollkommen. Wirksame Anordnungen, welche die Ausführung von Schnellmethoden ermöglichten und die Erkenntnis ihrer Bedeutung treffen wir erst im Jahre 1903 nahezu gleichzeitig im Laboratorium von F. A. Gooch[6]), von E. F. Smith[7]) und von A. Classen[8]) an.

Mit der Benutzung begrenzter Kathodenpotentiale und von Drahtnetzelektroden hat H. J. S. Sand[9]) das Arbeiten mit bewegtem Elektrolyten vereinigt; er sowie A. Fischer[10]) haben die theoretisch vollkommenste Arbeitsweise für die Elektroanalyse angegeben und auch eine mathematische Behandlung des Vorganges versucht.[11])

Es sind später zahlreiche apparative Verbesserungen vorgeschlagen worden, Anwendung einer schalenförmigen, der Platinschale konzentrischen Anode[12]), ferner von Tantalelektroden[13]), insbesondere bei der analytischen Bestimmung von Platinmetallen usw.[14]); Quecksilberkathoden, die bereits W. Gibbs[15]) benutzt hatte, wurden insbesondere von E. F. Smith[16]) und seinen Mitarbeitern verwendet, sie leisten bei der Bestimmung wasserzersetzender Metalle sehr gute Dienste, in den übrigen Fällen steht ihre Brauchbarkeit hinter der von Platinelektroden stark zurück.

Es wurde versucht, die bei den Schnellmethoden so sehr wichtige Rührung mit einem kräftigen Magnetfelde zu erzielen[17]); dieses Verfahren hat sich weniger bewährt als die Verwendung der vom Strome entwickelten Gase zum Durchrühren der Lösung, deren Wirkung dadurch wesentlich vergrößert werden kann, daß man bei vermindertem Drucke arbeitet und durch Erwärmung der Lösung auch die Dampfentwicklung zu Hilfe nimmt.[18]) In den meisten Fällen wird die Rührung durch einen Elektromotor besorgt, der etwa nach der viel benützten Anordnung von A. Fischer den Glasrührer in etwa 1000 Umdrehungen in der Minute versetzt.

---

[1]) Cl. Winkler, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2192. 1899; vgl. auch F. M. Perkin, Chem News **88**. 102. 1903; A. Hollard, Bull. Soc. Chim. (5) **23**. 291. 1900.

[2]) Klobukow, Journ. f. prakt. Chem. **33**. 475. 1886; **40**. 121. 1889.

[3]) Jordis, Ztschr. f. Elektrochem. **2**. 655. 1896.

[4]) Wimmenauer, Ztschr. f. anorg. Chem. **27**. 3. 1901.

[5]) Denso, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 463. 1903.

[6]) Gooch und Medway, Sill. Journ. (4) **15**. 320. 1903; Ztschr. f. anorg. Chem. **35**. 414. 1903; Shephard, Journ. Phys. Chem. **7**. 568. 1903; H. E. Medway, Sill. Journ. (4) **18**. 180. 1906.

[7]) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**. 896. 1903; D. S. Ashbrock, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**. 1283. 1904; L H. Ingham, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**. 1269. 1904; E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**. 1595. 1904.

[8]) R. Arnberg, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 385, 853. 1904; J. Köster, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 553. 1904; A. Fischer und J. Boddaert, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 945. 1904.

[9]) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **92**. 373. 1907; **93**. 1572. 1908; Trans. Faraday Soc. **5**. 154. 1910.

[10]) A. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 469. 1907.

[11]) Sand, Ztschr. f. phys. Chem. **35**. 641. 1900; R. Arnberg, Dissert. Aachen 1905; A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart 1908, S. 53.

[12]) J. Langness, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**. 459. 1907.

[13]) O. Brunck, Chem. Ztg. **36**. 1233. 1912; **38**. 565. 1914; G. Wegelin, Chem. Ztg. **37**. 989. 1913.

[14]) Vgl. E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, 4. Aufl.. Leipzig 1908; A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart 1908.

[15]) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **13**. 571. 1883; Luckow, Ztschr. f. angew. Chem. **25**. 113. 1886; A. Vortmann, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2749. 1891.

[16]) E. F. Smith. Journ. Amer. Chem. Soc. **25**. 885. 1903.

[17]) F. C. Frary, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 308. 1907; Ztschr. f. angew. Chem. **20**. 1897. 1907; vgl. auch Ashcroft, Elektrochem. u. Met.-Ind. **4**. 145. 1908.

[18]) F. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 906. 1911; **18**. 809. 1912.

Neuerdings sind mikro-elektroanalytische Methoden ausgearbeitet worden[1]), welche es ermöglichen, Kupfer, Silber und Quecksilber, wenn davon auch nur 5 mg im Liter enthalten ist, mit der Genauigkeit von $^1/_2$% zu bestimmen.

VII. Theorie der elektrolytischen Reduktion und Oxydation.

Im elektrochemischen Sinne ist die Reduktion bzw. Oxydation gleichbedeutend mit dem Austausch von Ladungen zwischen den Reaktionsteilnehmern; so nimmt im Falle der Reduktion:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ein negatives Elektron auf, das vom H-Atom geliefert wird, welches durch diese Abgabe zum positiv geladenen Wasserstoffion wird. Die Elektrodenvorgänge stellen ein besonders bequemes und erfolgreiches Mittel dar, den Reaktionsteilnehmern die Aufnahme oder Abgabe von Ladungen aufzuzwingen; daher kommt den elektrolytischen Reduktions- und Oxydationsvorgängen, sowohl vom wissenschaftlichen wie vom technischen Standpunkte aus betrachtet, eine besondere Bedeutung zu.

A. Die elektrolytische Reduktion.

Der Vorgang der elektrolytischen Reduktion besteht entweder, wie im oben erwähnten Falle der Reduktion des Ferriions, in einer einfachen Ladungsänderung, oder aber wird dabei auch der Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalt der teilnehmenden Moleküle geändert, wie etwa in den folgenden Fällen:

$$C_6H_5NO_2 + 4\,H \longrightarrow C_6H_5NHOH + H_2O$$
$$C_2H_2 + 2\,H \longrightarrow C_2H_4 \;.$$

Während im ersten Falle die Frage offen bleibt, ob die negative Ladung von der Elektrode unmittelbar auf das Ferriion übergeht, oder aber der primär abgeschiedene Wasserstoff die Reduktion besorgt, kann man im zweiten Falle kaum umhin, als den primären Vorgang die Reduktion des Wasserstoffions

$$H^{\cdot} + \ominus \longrightarrow H$$

zu betrachten.

Der kathodisch entwickelte Wasserstoff löst sich zumindest in Spuren in der Kathode auf, bleibt darin teilweise in atomarer Form gelöst, teilweise bildet er Wasserstoffmoleküle und entweicht als Wasserstoffgas. Das Kathodenpotential wird bei gleichem $H^{\cdot}$-Gehalt des Elektrolyten von der H-Atomkonzentration der Elektrode, richtiger des wirksamen Elektrodenvolumens, abhängen, wie es die Formel:

$$E = 0{,}0002\, T \log \frac{k\, C_H}{C_{H^{\cdot}}}$$

ausdrückt. Je größer der Wert von E, je kathodischer das Potential ist, desto größere Kräfte sind bestrebt, dem $H^{\cdot}$ ein negatives Elektron aufzuzwingen; auch rein chemisch betrachtet ist es einleuchtend, daß mit zunehmendem H-Gehalt die reduzierende Wirkung der Elektrode steigt.

Eine elektrolytische Reduktion kann unter Umständen unter völligem Ausschluß einer nachweisbaren Wasserstoffentwicklung erfolgen, wie die des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung oder die der Ferrisalze zu Ferrosalzen.[2]) In der ganz überwiegenden Mehrzahl der Fälle wird der Reduktionsvorgang von einer mehr oder minder starken kathodischen Wasserstoffentwicklung begleitet.[3])

[1]) E. H. Riesenfeld und H. F. Möller, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 137. 1915.
[2]) F. Oettel, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 91. 1894.
[3]) Vgl. E. Baur, Ztschr. f. Elektrochem. **25.** 107. 1919.

Dann ist aber der Nutzeffekt der elektrischen Reduktion, den man erhält, wenn man die bei der Reduktion gewonnene Wasserstoffmenge mit derjenigen vergleicht, die von dem gleichen Strome in einem, in demselben Stromkreis eingeschalteten Knallgasvoltameter entwickelt worden ist, nur ein beschränkter.

Die Ursache des mangelhaften Nutzeffekts nahezu aller Reduktionen liegt in der beschränkten Geschwindigkeit, mit welcher der Reduktionsvorgang an der Kathode verläuft; der im Elektrodenvolumen vorhandene Wasserstoff wird nicht genügend rasch von der zu reduzierenden Substanz verbraucht und so kommt es zu einer Wasserstoffentwicklung. Diese wird aus naheliegenden Gründen erst von einer Vergrößerung der Wasserstoffkonzentration im Elektrodenvolumen eingeleitet, die wieder von einer entsprechenden Änderung des Kathodenpotentials begleitet wird. Die Verfolgung der Stromdichtepotentialkurve wird also auch hier, wie bei der kathodischen Metallabscheidung, der gangbarste Weg sein, um den Reduktionsvorgang zu überblicken.

52. Ungehemmt verlaufende Vorgänge. Unter Ladungsänderung verlaufende Reduktionen.

Verläuft der Reduktionsvorgang an der Kathode ungehemmt, also momentan, so bleibt das zur Reduktion notwendige, einmal eingestellte Kathodenpotential so lange konstant, bis es zu einer Verarmung an den Reaktionsteilnehmern, also an dem Oxydations- oder Reduktionsmittel, in der Kathodenumgebung kommt. Betrachten wir z. B. den Fall einer Platinkathode, die von einer $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ enthaltenden Lösung umgeben ist. Eine solche Elektrode hat ein nur vom Konzentrationsverhältnis der zwei Eisenionenarten abhängiges Potential (vgl. Bd. I):

$$E = -0{,}0002\, T \log \frac{k_{\mathrm{Fe}}\, C_{\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}}}{C_{\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}}} \,.$$

Wird die Kathode belastet, so wird eine entsprechende Menge der Ferriionen reduziert; Diffusion aus dem Inneren des Elektrolyten stellt den ursprünglichen Zustand baldigst her und das Potential bleibt konstant, wenn nur die Belastung keine zu kräftige gewesen ist, in welchem Falle E einen negativen Wert annimmt. Daß es sich hier um eine Konzentrationspolarisation handelt, geht aus dem Verlaufe der Stromdichtepotentialkurven hervor, die einen von der Rührgeschwindigkeit stark abhängigen Verlauf nehmen und der Temperaturkoeffizient des Polarisationsvorganges ist gleich dem der Diffusionsgeschwindigkeit der Eisenionen, welche ja nebst der Stärke der Rührung[1]) für die Größe der Konzentrationspolarisation maßgebend ist; ferner zeigt sich das Potential vom Material der Elektrode unabhängig. Die Reduktion der Ferrisalze ist demnach der reversiblen Metallabscheidung an die Seite zu stellen, nur wird die gleiche Stromdichte im ersten Falle eine größere Konzentrationspolarisation hervorrufen als im zweiten, da ja z. B. bei der Bleiabscheidung nur die mangelhafte Nachlieferungsgeschwindigkeit einer Ionenart, nämlich der Bleiionen, die Konzentrationspolarisation hervorruft, im ersteren Falle jedoch sowohl die Entfernung der gebildeten $Fe^{\cdot\cdot}$ wie die Zuführung der verschwundenen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aus dem Inneren des Elektrolyten erforderlich ist, um das ursprüngliche Kathodenpotential zu erhalten.

Daß an der geschilderten Elektrode keine andere als eine Konzentrationspolarisation wahrgenommen wird, beweist, daß der Ladungsaustausch zwischen den verschiedenwertigen Eisenionen momentan, also ungehemmt, verläuft.

Schwierigkeiten bietet die Entscheidung, wie der Ladungsaustausch erfolgt, ob bei der Reduktion das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ unmittelbar ein negatives Elektron von einem $Fe^{\cdot\cdot}$ aufnimmt oder aber die in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen den Ladungs-

[1]) Z. Karaoglanoff, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 5. 1906.

übergang vermitteln, d. h. erst der primär abgeschiedene Wasserstoff das Ferriion sekundär reduziert. Rein elektrische Vorgänge, Abgabe und Aufnahme von Elektronen, werden als stets momentan verlaufend betrachtet und man ist vielfach geneigt, die gleichfalls ungehemmt verlaufende Reduktion des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ als einen unmittelbaren Ladungsaustausch zu betrachten, wofür auch die Beobachtung[1]) spricht, daß auch im wasserfreien Pyridin Ferro-Ferri-Lösungen an Platinelektroden ähnlich wirksam und die Potentiale von den Konzentrationen ähnlich abhängig sind, wie es in wässeriger Lösung der Fall ist; es konnte ferner der Nachweis erbracht werden, daß zwischen den zwei- und vierwertigen Bleiionen des Plumbo- bzw. Plumbiazetats ein dynamisches Gleichgewicht besteht, somit, daß der Übergang von Ladungen zwischen isomeren Ionen unmittelbar erfolgen kann.[2]) Die Reduktion der meisten Metallkationen des $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$[3]), $Nb^{\cdot\cdot\cdot}$[4]), $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$[5]), $Sn^{\cdot\cdot\cdot}$[6]), erfolgt dagegen bereits merklich gehemmt, wie auch nahezu alle kathodischen Reduktionen organischer Körper, die ja durch keinen direkten Ladungsaustausch erfolgen, gleichfalls mehr oder minder träge verlaufen.

53. Gehemmt verlaufende Vorgänge. Reduktionen, die unter Änderung des Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts verlaufen.

Typisch für den Verlauf gehemmter Reduktionen ist der Fall des ausführlich studierten Chinons.[7]) Einer Platinelektrode, die von einer Chinon und Hydrochinon enthaltenden Lösung umspült wird, entspricht ebenso ein bestimmtes Elektrodenpotential wie etwa einer Kupferelektrode in einer Kupfersulfatlösung (siehe Bd. I, S. 456); an einer solchen Reduktions-Oxydationselektrode stellt sich ferner stets eine bestimmte Wasserstoffbeladung ein und es ist zweckmäßig, die Beeinflussung, welche die Wasserstoffbeladung durch den Polarisationsvorgang erleidet, zum Ausgangspunkt der Betrachtungen zu wählen. Die anfängliche, sehr schwache Belastung der Elektrode steigert deren Wasserstoffbeladung, doch wird diese durch das vorhandene Chinon verbraucht, entsprechend dem Vorgange $C_6H_4O_2 + 2H \longrightarrow C_6H_4(OH)_2$. Die Reduktion verläuft vorerst ungehemmt und die ganz schwache Polarisation der Kathode ist lediglich eine Konzentrationspolarisation, bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit welcher das gebildete Hydrochinon von der Kathode fort-, das verbrauchte Chinon an sie herandiffundiert. Sobald die Kathode nun etwas stärker belastet wird, vermag das Chinon die durch die Polarisation bewirkte erhöhte Wasserstoffbeladung der Elektrode nicht mehr momentan fortzuschaffen, da die Reaktion zwischen diesem Depolarisator und dem Wasserstoff mit begrenzter Geschwindigkeit verläuft. Die Wasserstoffbeladung und somit auch das Potential der Kathode muß dadurch eine entsprechende Steigerung erfahren. Die so erzeugte Polarisation hängt von der Geschwindigkeit der oben angeführten chemischen Reaktion ab, ist somit unabhängig von der Rührgeschwindigkeit und wird durch Temperaturerhöhung ganz wesentlich vermindert. Mit steigender Stromdichte nimmt das Potential nur langsam zu, wir erhalten eine zu Beginn schwach gekrümmte Stromdichtepotentialkurve, wie sie Fig. 305 zeigt.[8]) Mit zunehmender Belastung steigt die Wasserstoffkonzentration der Elektrode nicht

[1]) R. Abegg und J. Neustadt, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 264. 1909; vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 520. 1910 (Diskussion); vgl. auch M. Le Blanc, Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation, Halle 1910, S. 2.

[2]) G. v. Hevesy und L. Zechmeister, Ztschr. f. Elektrochem. **26.** 151. 1920.

[3]) A. Chillsotti, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 146, 174, 197. 1906.

[4]) F. Ott, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 349. 1912.

[5]) B. Diethelm und F. Foerster, Ztschr. f. phys. Chem. **62.** 129. 1908.

[6]) F. Foerster und J. Yamasaki, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 366. 1911; vgl. auch F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 533.

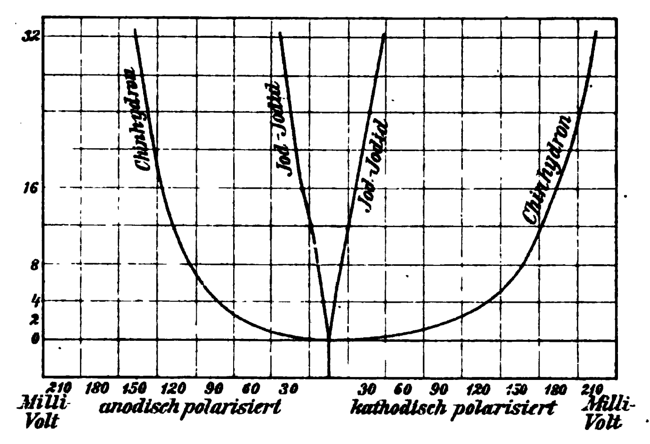
[7]) F. Haber und R. Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 257. 1904.

[8]) F. Foersters Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 509 entnommen.



unbegrenzt, denn die Geschwindigkeit der Reduktion des Chinons nimmt mit steigender Wasserstoffkonzentration zu und die nach dem Erreichen einer bestimmten Stärke der Wasserstoffbeladung entwickelte weitere Wasserstoffmenge wird vom Chinon nunmehr nahezu völlig verzehrt. Eine weitere Belastung der Kathode wird von hier an das Potential nur schwach beeinflussen können und der Verlauf, den die Stromdichtepotentialkurve nimmt, ein steiler sein so wie wir ihn im Falle ungehemmter Reaktionen antreffen. In der Tat ist in diesem Bereiche der Kurve (Fig. 305) der Vorgang ein nahezu ungehemmter und durch die Diffusionsvorgänge der Reaktionsprodukte geregelt, ebenso wie in dem oben erwähnten fiktiven, also aus der Fig. 305 nicht ersichtlichen Falle minimaler Belastung.

Dient der gesamte Strom ausschließlich zur Reduktion des Chinons, so wird die Stromstärke zum Maße des Umsatzes und läßt sich als Funktion des Kathoden-



Figur 305.

potentials, der Konzentration des Depolarisators und der ihm unter den Versuchsbedingungen eigenen Reaktionsgeschwindigkeit darstellen[1]) und man erhält die Gleichung:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{J + k_2 C_R}{k_1 C_{RO}} \quad .$$

wo k_1 und k_2 die zwei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten z. B. der Hydrochinon- bzw. Chinonbildung, C_R und C_{RO} die Konzentration dieser Stoffe sind. Handelt es sich um eine praktisch nicht umkehrbare Reduktion, z. B. die des Nitrobenzols, so ergibt die Theorie:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{k_1 C_{RO}} \quad .$$

Bei gleichbleibendem Potential soll nach dieser Gleichung die Stromstärke der Konzentration des Depolarisators proportional sein, was z. B. im Falle der Reduktion von Nitrobenzol in alkalisch-alkoholischer Lösung an einer blanken Platinkathode durchaus zutrifft.[2]) Für schwach depolarisierende Systeme, wie z. B. für eine Eisenelektrode in alkalischer Nitrobenzollösung[3]), ist das Verhältnis $\frac{J}{C}$

[1]) F. Haber, Ztschr. f. phys. Chem. **32**. 193. 1901; Haber und Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **47**. 257—335. 1904.

[2]) Haber, Ztschr. f. phys. Chem. **32**. 224. 1900.

[3]) Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **44**. 672. 1903; vgl. dazu die Ausführungen D. Reichinsteins, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, Zürich 1916, S. 8.

nicht konstant; annähernd konstant zeigt sich in diesem Falle das Verhältnis $\frac{J^{1,57}}{C}$.

Die obige Gleichung entspricht nicht streng den Beobachtungen, das für eine elektrolytische Reduktion gebrauchte Kathodenpotential ist etwas größer, als es sich nach der obigen Formel ergibt. Multipliziert man die rechte Seite der Gleichung mit einer bei gegebener Arbeitsbedingung konstanten Zahl X, die > 1 ist, so gibt die so erhaltene Formel:

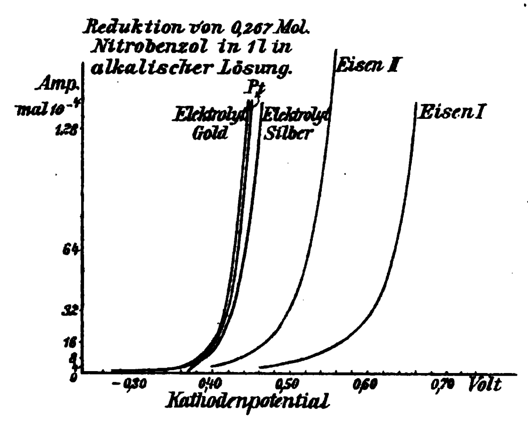
$$E = X \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}}$$

die Beobachtungen richtig wieder.

Die Ursache des Unterschiedes zwischen dem von der Theorie verlangten und dem zur Reduktion in der Tat erforderlichen Kathodenpotential ist vermutlich die folgende: Die Theorie kombiniert die Gleichungen der chemischen Massenwirkung mit den bekannten Formeln des Elektrodenpotentials, nimmt die Reduktion mit theoretischer Stromausbeute verlaufend an und setzt voraus, daß die Wasserstoffbeladung ungehemmt die Elektrode verläßt, wenn sie nur Gelegenheit hat, mit einem Depolarisator zu reagieren; die Geschwindigkeit der Reaktion soll nach ihr allein vom Depolarisator abhängen. Die letzte Annahme trifft aber vermutlich nicht zu, auch der Austritt der Wasserstoffbeladung aus der Elektrode erfolgt gehemmt, was zur Folge hat, daß der Depolarisator mit höherer Konzentration, also mit höherem Potential auf der Elektrode, vorhanden sein muß als es nötig wäre, wenn der Wasserstoff die Elektrode ungehemmt verließe.

54. Die Rolle des Kathodenmaterials.

Schon aus der Feststellung, daß die verschiedenen Metalle verschieden leicht ihre Wasserstoffbeladungen abgeben, folgt eine namhafte Abhängigkeit des Reduktionsvorganges vom Kathodenmaterial; dazu gesellt sich noch die katalytische Wirkung des betreffenden Metalls auf die Reduktion. Es liegen ja zahlreiche Erfahrungen über die katalytische Wirksamkeit von Metallen auf rein chemische Reduktionen vor[1]), die auch bei der elektrochemischen Reduktion nicht ausbleibt. Die Stromdichtepotentialkurven der Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung bei Verwendung verschiedener Kathoden zeigt Fig. 306.[2]) Daß diese der Hauptsache nach parallel verschoben sind, läßt sich folgendermaßen erklären: Die Formel der Haberschen Theorie:



Figur 306.

$$E = X \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{k_1 C_{RO}}$$

[1]) Sabatier und Senderens, C. R. **134**. 514. 1902; Willstätter und Mayer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **41**. 1475. 1908; Paal und Amberger, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1406, 2414. 1905; **40**. 2209. 1907; **41**. 2273. 1908.

[2]) Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **44**. 641. 1900; vgl. ferner E. Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **26**. 1. 1900. Die Figur ist F. Foersters Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 516, entnommen.

läßt sich auch schreiben:

$$E - X\frac{RT}{2F}\ln k_1 = X\frac{RT}{nF}\ln\frac{J}{C_{RO}}.$$

Um einen bestimmten Wert von J zu erreichen, muß demnach zu E ein konstanter Betrag addiert werden, der je nach der Natur des als Kathode verwendeten Metalls, da ja die katalytische Wirksamkeit verschiedener Metalle auf die Reduktion des Depolarisators eine verschiedene ist, einen anderen Wert annehmen wird. Die Parallelverschiebung, welche die Kurven der Fig. 306 aufweisen, bildet ein Maß der katalytischen Wirksamkeit des Kathodenmaterials auf den Reduktionsvorgang. Die einzelnen Kurven zeigen aber auch eine verschiedene Krümmung, welche sich physikalisch durch die verschieden starke Hemmung deuten läßt, welche die Abgabe der Wasserstoffbeladungen im Falle verschiedener Metalle erfährt und die sich mathematisch in der Verschiedenheit der X-Werte der obigen Gleichung äußert.

Diese Überlegungen erlauben zwar keine Vorausberechnung der reduzierenden Wirksamkeit der einzelnen Kathodenmaterialien, die stets experimentell festgestellt werden muß, sie machen aber die auf den ersten Blick überraschende Feststellung erklärlich, wonach z. B. die Reduktion der freien Salpetersäure zu Ammoniak besonders leicht an Kupferkathoden stattfindet[1]), daß Nitrobenzol in saurer Lösung an Zink- und Bleikathoden in viel höherem Maße zu Anilin reduziert wird[2]) als an Platinkathoden, daß an einer Quecksilberkathode aus Kampfer mit einer Stromausbeute von 45% Borneol entsteht, während an einer Bleikathode kein Borneol erzeugt wird[3]) usw. und daß die Vorgeschichte und Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode bei der Reduktion eine so große Rolle spielt; wird doch die Reduktionsgeschwindigkeit einer alkoholisch-alkalischen Nitrobenzollösung an einer Nickelkathode auf das Sechsundzwanzigfache gesteigert, wenn sie vorher für kurze Zeit mit starken Strömen polarisiert worden ist.[4])

Die verschiedene Wirksamkeit verschiedener Elektrodenmetalle auf die Reduktion einer 0,267-molaren Nitrobenzollösung in alkalisch-alkoholischer Lösung zeigt besonders anschaulich die folgende von Russ herrührende Zusammenstellung:

Tabelle 26.

Elektrodenmetall	Kathodenpotential bei einer Stromdichte von $1{,}2 \times 10^{4}$ Amp./qcm
Elektrolyt — Gold	0,4012 Volt
Blankes Platin	- 0,4050 ,,
Elektrolyt — Silber	- 0,4095 ,,
Eisen	- 0,5510 ,,
Nickel	- 0,7058 ,,

Ersetzt man die alkalische Lösung durch eine saure, so wird dadurch die Wirksamkeit des Kathodenmetalls ganz wesentlich beeinflußt. Die Erscheinung kann so erklärt werden, daß Spuren der Alkalimetalle mit dem Kathodenmetall Legierungen bilden, die dann auf den Depolarisator reduzierend wirken. Die unmittelbare Mitwirkung des Kathodenmetalls beim Reduktionsvorgang und die kathodische Wiederabscheidung der dabei aufgelösten Metallmenge findet in einzelnen Fällen

[1]) E. Müller und J. Weber, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 955. 1903; vgl. auch W. Löb und J. Schmitt, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 756. 1904.

[2]) K. Elbs, Ztschr. f. Elektrochem. 2. 473. 1895; A. Chilesotti, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 718. 1901.

[3]) J. Tafel und K. Schmitz, Ztschr. f. Elektrochem. 8. 281. 1902.

[4]) Russ, Ztschr. f. phys. Chem. 44. 641. 1900; vgl. auch D. Reichinstein, Das Adsorptionsvolumen, Zürich 1917.

sicherlich statt[1]), ob ihr eine prinzipielle Bedeutung zukommt, darüber sind die Meinungen sehr geteilt.[2])

Besondere Bedeutung kommt dem Kathodenmaterial bei der Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe, von Ketonen, Oximen usw. zu. Solche Körper lassen sich häufig nur bei negativeren Potentialen reduzieren, als dem der reversiblen Wasserstoffentwicklung. Dadurch, daß die kathodische Wasserstoffabscheidung an einzelnen Metallen eine beträchtliche Überspannung aufweist (siehe S. 567), wird es möglich, durch Anwendung etwa von Quecksilber- oder Bleikathoden so negative Kathodenpotentiale zu erzeugen wie sie die Reduktion der schwer reduzierbaren Körper erfordert.[3]) Während z. B. die Reduktion fünfwertiger Niobsalze zu dreiwertigen auch an glatten Platinkathoden gelingt, ist das nur an einer Blei- oder Quecksilberelektrode erreichbare hohe Kathodenpotential erforderlich, um zweiwertige Chrom- oder Vanadiumsalze durch elektrolytische Reduktion zu erzeugen.[4])

55. Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Reduktion.

Nicht nur das Kathodenmaterial, auch dem Elektrolyten zugesetzte oder während der Elektrolyse entstehende Stoffe vermögen den Reduktionsvorgang katalytisch zu beschleunigen. Es genügen geringe Mengen von Titanchlorid[5]), um Chinon glatt in Hydrochinon überzuführen, während in Abwesenheit des Katalysators die Reduktion beim Chinhydron stehen bleibt. Das Titansalz wirkt als Wasserstoffüberträger, wird glatt zu Titanosalz reduziert, das auf das Chinon mit großer Geschwindigkeit einwirkt, wobei sich das Titansalz rückbildet. Ähnlich wie die Titanverbindungen wirken auch Vanadin[6]) und Eisensalze; so verläuft die Reduktion von Chlorsäure zu ClO_2 in Gegenwart von Vanadinsäure z. B. ganz glatt.[7]) Eine andere Gruppe katalytisch wirkender Zusätze bilden Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Zinnsalze.[8]) Bei der Elektrolyse eines kupfersalzhaltigen Elektrolyten scheidet sich z. B. sofort Kupfer aus, überzieht die Kathode, die nunmehr wie eine kupferne wirkt; es soll nun[9]) eine rein chemische Wirkung des abgeschiedenen Kupfers auf den reduzierbaren Stoff eintreten, wobei sich Kupfersalz bildet, das dann wieder der elektrolytischen Zerlegung unterliegt.

Besonderer Erwähnung bedarf noch eine Gruppe von Zusätzen, deren Zweck die Verhinderung der Reduktion gewisser Oxydationsprodukte ist, die etwa an der Anode entstanden, an die Kathode gelangen und immer wieder zum unerwünschten Ausgangsmaterial reduziert werden. Die mechanische Umhüllung der Kathode

---

[1]) A. Chilesotti, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 282. 1902; J. Tafel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **39.** 3626. 1907; G. H. Law, Journ. Chem. Soc. **101.** 1544. 1912.

[2]) Vgl. die Erörterung zwischen F. Haber und A. Binz, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 508. 1897; **5.** 5. 103. 1898; Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 255. 1900; A. Moser, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, Halle 1910, S. 122; Easton, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 1042. 1903; Shinn, Journ. Amer. Chem. Soc. **30.** 1378. 1908.

[3]) J. Tafel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **33.** 2209. 1900; **35.** 1510. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 187. 1900; Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 281, 604. 1902; J. Tafel und K. Naumann, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 713. 1904; J. Tafel und B. Emmert, Ztschr. f. phys. Chem. **52.** 349. 1905; **54.** 433. 1906.

[4]) A. Chilesotti, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 146, 173, 197. 1906; T. F. Rutter, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 230. 1906; B. Diethelm und F. Foerster, Ztschr. f. phys. Chem. **62.** 135 1908; F. Ott, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 349. 1912; vgl. auch Pennington, Journ. Amer. Chem. Soc. **18.** 67. 1896.

[5]) D.R.P. 168273, 1903; Franz. Patent 338934.

[6]) D.R.P. 172654, 1904.

[7]) R. Luther, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 437. 1907.

[8]) D.R.P. 117007, 1900; Elbs und Silbermann, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 584. 1901; Chilesotti, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 768. 1901.

[9]) Elbs und Illig, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 111. 1898.

mit einem Diaphragma[1]), mit einer Tonzelle, Glasperlen, Sandschicht usw. führt oft nur teilweise zum Ziel, und so ist die Anwendung eines wirksameren „chemischen" Diaphragmas erwünscht. Am wirksamsten ist der Chromatzusatz.[2]) Setzt man zur Lösung etwa 0,1—0,2% Alkalichromat, so wird vom Strom chromsaures Chromoxyd gebildet, das die Kathode mit einem sehr dünnen Diaphragma überzieht und sie sehr vollkommen von der Berührung mit den im Elektrolyten vorhandenen depolarisierenden Anionen schützt. Wie wirksam ein solches Diaphragma ist, sieht man am auffallendsten bei der Elektrolyse einer Kaliumjodatlösung: bei Abwesenheit von Chromat wird das KJO_3 mit theoretischer Ausbeute reduziert. setzt man dieses Salz der Lösung zu, so verbleibt das Jodat nahezu unverändert in der Lösung und es tritt eine der Stromstärke fast völlig entsprechende kathodische Wasserstoffentwicklung ein.

In Elektrolyten, in welchen das Chromoxyd löslich ist, also in stark sauren oder stark alakalischen tritt die schützende Wirkung des Chromats nicht ein; sie hängt ferner vom Elektrodenmaterial ab.[3])

Unvollkommener als der Chromatzusatz wirkt der von Kalzium- oder Magnesiumsalzen[4]), wodurch eine schützende Hydroxydhaut entsteht, deren Wirksamkeit durch Zugabe von Gelatine, Stärke u. dgl.[5]) erhöht werden kann.

56. Einfluß der Temperatur auf die Reduktion.

Da die Geschwindigkeit rein chemischer Reaktionen bei den meisten elektrolytischen Reduktionen eine so wesentliche Rolle spielt, muß sich der Reduktionsvorgang stark temperaturabhängig zeigen. In welchem Maße Erhöhung der Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit beschleunigen kann, ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich[6]), welche die höchste zulässige Stromdichte angibt, bei welcher bei verschiedenen Temperaturen die Reduktion des o-Nitrotoluols ausgeführt werden kann.

Tabelle 27.

1 Liter der Kathodenflüssigkeit enthält
650 g Alkohol, 15,4 g Natriumazetat und 57,6 g o-Nitrotoluol.

Temperatur	20	35	45	55	65	80
Höchste zulässige Stromdichte in Ampere	3	4,6	5,6	6,6	7,6	8,6

57. Einfluß der Konzentration und Stromdichte. Die Stromkonzentration.

Die Geschwindigkeit, mit welcher das reduzierende Agens auf den Depolarisator einwirkt, ist dem Grundgesetz der chemischen Kinetik entsprechend um so größer, je höher die Konzentration des Depolarisators ist. Die günstige Wirkung der zunehmenden Konzentration des Depolarisators zeigt folgende Zusammenstellung.[7])

[1]) D.R.P. 239063, 1911, 257276, 1911, vgl. auch D.R.P. 127727, 1901; D.R.P. 141535, 1902.

[2]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 649. 1899; **7.** 398. 1900; **8.** 909. 1902; Imhoff, D.R.P. 110505, 1898.

[3]) D.R.P. 109824, 1899; P. Straneo, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 1021. 1901; vgl. auch D.R.P. 235706, 1910, D.R.P. 174128; H. Lampe, Dissert. Berlin 1910.

[4]) H. Bischoff und F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 464. 1898; F. Oettel, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 1. 1898; F. Foerster und E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 583. 1903; Fr. Schmidt, Chem. Ztg. **33.** 911. 1909.

[5]) E. Müller und M. Buchner, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 93. 1910.

[6]) Elbs und Illig, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 111. 1898.

[7]) Elbs und Illig, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 111. 1898.

Tabelle 28.

Temperatur 65°. 1 Liter der Kathodenflüssigkeit enthält
650 g Alkohol, 15,4 g Natriumazetat und folgende Mengen o-Nitrotoluol:

Gehalt an Nitrotoluol in Gramm	19,2	2 × 19,2	3 × 19,2	4 × 19,2
Höchste zulässige Stromdichte in Ampere	3,6	5	7,6	8,6

Bei den meisten Reduktionen treten Zwischenprodukte auf, die mit den Ausgangsprodukten in meist zu vermeidende Reaktionen treten, deren Geschwindigkeit gleichfalls mit der Konzentration des Depolarisators anwächst. Somit treten zwei oder gar mehrere konkurrierende Vorgänge ein und es wird ein Optimum der Konzentration geben, bei dem die Reduktion am günstigsten ausgeführt werden kann. Hat man die günstigste „Stromkonzentration", worunter man das Verhältnis:

$$\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volumen der Kathodenlösung}}$$

versteht[1]), empirisch festgestellt, so wird man sie, sei es durch Variierung der Stromstärke, sei es durch die des Volumens der Kathodenlösung, aufrechtzuerhalten suchen.

Auch die Stromdichte spielt bei der Reduktion eine wichtige Rolle; je stärker der zu reduzierende Körper depolarisiert, desto höher kann sie gesteigert werden, ohne daß gasförmiger Wasserstoff an der Kathode entwickelt wird, und da die meisten Reduktionen mit keiner theoretischen Stromausbeute verlaufen, so ruft die Verringerung der Stromdichte meistens eine Verbesserung der Stromausbeute hervor. Man erreicht sie am zweckmäßigsten durch Anwendung möglichst großer Kathodenflächen.

Sehr anschaulich zeigt die Wirkung der Stromdichte auf die Stromausbeute das Verhalten einer alkalisch-alkoholischen Lösung des Nitrobenzols.[2]) Beim Siedepunkt des Alkohols gelingt die Reduktion zu Azobenzol mit theoretischer Ausbeute bei einer Stromdichte von 0,09 Amp./qcm; ist dann das Nitrobenzol aus der Lösung verschwunden, so tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die aber aufhört, sobald die Stromdichte auf 0,02 Amp./qcm ermäßigt wird, und jetzt wird mit theoretischer Stromausbeute das Azobenzol zu Hydrazobenzol reduziert.

Ähnlich wie man mit begrenztem Kathodenpotential Metalle voneinander trennen kann, lassen sich auch Reduktionen auf bestimmten Zwischenstufen halten.[3]) Während sich aber die meisten Metalle zumindest praktisch reversibel abscheiden lassen und ihre Stromdichtespannungskurven steil verlaufen, einen ausgeprägten Zersetzungspunkt zeigend, erfolgt die kathodische Reduktion irreversibel und weist meist stark gekrümmte Stromdichtepotentialkurven auf. Daraus folgt, daß gleichzeitig neben dem am leichtesten sich bildenden Reduktionsprodukt von den schwerer erhältlichen verhältnismäßig viel mehr abgeschieden wird als vom unedleren Metall neben dem edleren bei der Metallabscheidung, wo ja eine sehr weitgehende Trennung möglich ist.

B. Die elektrolytische Oxydation.

58. Ungehemmt verlaufende Vorgänge. Unter Ladungsänderung verlaufende Oxydationen.

Im einfachsten Falle findet beim Oxydationsvorgang, ähnlich wie bei der elektrolytischen Reduktion, lediglich eine Ladungsänderung der Reaktionsteilnehmer

---

1) J. Tafel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2212. 1900.
2) K. Elbs und O. Kopp, Ztschr. f. Elektrochem. **5**. 108. 1898.
3) F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 506. 1898.

statt. Aus dem zweiwertigen positiven Eisenion wird ein dreiwertiges, aus dem zweiwertigen negativen Manganation das einwertige Permanganation usw. Auch hier (siehe S. 611) tritt die Frage auf, ob die Ladungsänderung unmittelbar der Formel:

$$Fe^{\cdot\cdot} - \ominus = Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$
$$MnO_4'' - \ominus = MnO_4'$$

entsprechend erfolgt oder aber dazu die Mitwirkung des Sauerstoffs erforderlich ist, entsprechend den Gleichungen:

$$2Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2OH'$$
$$2MnO_4'' + O + H_2O \rightleftarrows 2MnO_4' + 2OH' \ .$$

Bei der Zunahme positiver Ladungen, also bei der Oxydation des Ferro-, Thallo-, Cero- und Chromiions[1]) liegt womöglich kein unmittelbarer Ladungsaustausch vor, da diese Vorgänge unter nicht unerheblicher chemischer Polarisation und je nach dem Kathodenmaterial mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgen. Hier sind es vermutlich die Sauerstoffbeladungen der Anode, die mit dem zu oxydierenden Ion in Wechselwirkung treten. Doch läßt sich z. B. im Falle der Titansalzlösung der Einwand nicht von der Hand weisen, daß die an verschiedenartigem Kathodenmaterial beobachteten verschiedenen Polarisationen dennoch auch hier Konzentrationspolarisationen sind und ihre Verschiedenheit daher rührt, daß die Nachbildungsgeschwindigkeit dieser Ionen aus dem Komplex nur mit mäßiger, vom Elektrodenmaterial abhängiger Geschwindigkeit, der Vorgang der Ent- bzw. Aufladung selbst aber mit unendlich großer Geschwindigkeit erfolgt und demnach durch das Schema $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightleftarrows Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ ausdrückbar erscheint.

Bei der Gruppe der Oxydationsvorgänge, wo eine Verminderung negativer Ladungen stattfindet, also bei der Oxydation des Manganats[2]), des Ferrozyanids usw. findet der anodische Vorgang unabhängig vom Anodenmaterial reversibel statt, wenn man von den Fällen absieht, wo Deckschichten die Anode überziehen. So entstehen in neutraler und alkalischer Lösung bei der Oxydation des Ferrozyanids[3]) deutlich sichtbare Deckschichten, infolge deren es zur Polarisation und Superoxydbildung kommt und zu einem Eingreifen des Superoxyds in den Oxydationsvorgang. Sieht man von dieser störenden Erscheinung ab, so ist es wahrscheinlich, daß die Ladungsänderung hier unmittelbar erfolgt.

Neben der Ladungsänderung tritt vielfach auch eine Polymerisation des Radikals auf, so führt die Oxydation der Schwefelsäure zur Überschwefelsäure, die des Kaliumkarbonats zum Perkarbonat usw. Dem hier stattfindenden Oxydationsvorgang werden die folgenden drei Schemata gerecht:

$$2SO_4'' - 2\ominus = S_2O_8''$$
$$2HSO_4' - 2\ominus = H_2S_2O_8$$
$$2HSO_4' + O + H_2O = H_2S_2O_8 + 2OH' \ .$$

Da die Bildung von Überschwefelsäure in hoch konzentrierten Lösungen, in denen gerade die HSO_4' sehr bedeutend überwiegen, besonders günstig verläuft, ist der Verlauf des Vorganges nach der ersten Gleichung unwahrscheinlich, da die

---

[1]) E. Müller und M. Soller, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 863. 1905; Z. Karaoglanoff, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 5. 1906; M. Le Blanc, Abhandl. d. Bunsen-Gesellsch. **3.** 21. 1910.

[2]) Nernst und Merriam, Ztschr. f. phys. Chem. **53.** 235. 1905; F. Weigert, Ztschr. f. phys. Chem. **60.** 513. 1907; K. Brand und J. E. Ramsbottom, Journ. prakt. f. Chem. **82.** 330. 1910.

[3]) F. Weigert, Ztschr. f. phys. Chem. **60.** 532. 1907; O. Hauser und E. Biesalsky, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **45.** 3511. 1912; G. Grube, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 189. 1912; **20.** 340. 1914; Die elektrolytische Darstellung des Ferrizyankaliums, Stuttgart 1913; vgl. auch G. Just, Ztschr. f. phys. Chem. **63.** 513. 1908; Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 340. 1914.

Oxydation nicht ungehemmt erfolgt, ist auch die zweite Gleichung[1]) auszuschließen, wogegen die dritte den Vorgang richtig darstellen dürfte.[2])

Vielfach wurde die Frage erörtert, ob die Anionen der im Wasser gelösten Salze direkt entladen werden oder aber es nur die OH′ des Wassers sind, die eine unmittelbare Entladung erleiden.[3]) Während im ersten Falle der Vorgang:

$$2ClO_4' - 2\ominus = 2ClO_4$$
$$2ClO_4 + H_2O = O + 2HClO_4$$

stattfindet, läuft der Vorgang im zweiten Falle folgendermaßen ab

$$2H^{\cdot} + 2OH' - 2\ominus = 2H^{\cdot} + O + H_2O$$
$$2H^{\cdot} + 2ClO_4' = 2HClO_4 \quad .$$

Es ist wahrscheinlich, daß beide Vorgänge in einem von der Stromdichte abhängigen Verhältnis nebeneinanderlaufen.

59. Gehemmt verlaufende Vorgänge. Oxydationen, die zur Änderung des Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts des Depolarisators führen.

Die meisten anodischen Depolarisatoren sind organische Körper, deren Oxydation mit beschränkter Geschwindigkeit erfolgt, somit überwiegen ganz wesentlich die gehemmt verlaufenden Oxydationen.[4]) Die Stromdichtepotentialkurven verlaufen auch hier, wie beim Reduktionsvorgang stark gekrümmt.

Im Gegensatz zum Reduktionsvorgang tritt bei der Oxydation infolge der sehr beschränkten Oxydationsgeschwindigkeit nur selten eine völlige Depolarisation auf und so wird der Oxydationsvorgang von einer Sauerstoffentwicklung begleitet. Das Auftreten des Sauerstoffs an der Anode bedeutet aber eine allmählich auftretende bedeutende Steigerung des Potentials (siehe S. 537) und somit, daß die Oxydation eine sehr energische wird, d. h. nicht bei einer Zwischenstufe stehen bleibt. So depolarisiert Pikolin die anodische Sauerstoffentwicklung sehr langsam, dadurch kommt es zu einer Sauerstoffentwicklung und starkem Steigen des Anodenpotentials. Bei dem hohen Potential erfolgt eine so energische Oxydation des Pikolins, daß der Pyridinkern selbst verbrennt und nicht etwa nur Pyridinkarbonsäure entsteht, deren Bildung das Unberührtbleiben des Pyridinkerns und lediglich die Oxydation der Seitenkette erfordert.

Wenn auch der hohe Wert des Potentials der anodischen Sauerstoffentwicklung die erwähnte Unbekömmlichkeit mit sich führt, hat er wieder den Vorteil, die Bildung der Perschwefelsäure, Perborsäure u. dgl. zu ermöglichen, die mit Hilfe chemischer Methoden nur schwer erzeugt werden können.

Da die oxydierende Wirkung der Elektrode neben deren Sauerstoffdruck von der OH′-Konzentration des Elektrolyten abhängt, läßt sie sich durch Anwendung einer alkalischen Lösung erhöhen. Der Übergang von sauren zu alkalischen Elektrolyten beeinflußt auch den Dissoziationsgrad der Säure- bzw. Salzlösung des zu oxydierenden Säurerestes und so kann es vorkommen, daß, wie bei einer Eisennitritlösung[5]), in alkalischen Elektrolyten die Oxydation sehr träge, in saurer Lösung dagegen sehr energisch verläuft; in alkalischer Lösung handelt es sich eben um die Oxydation des Eisennitrits, während in saurer Lösung die salpetrige Säure oxydiert wird. In der Regel findet aber die energischere Oxydation in alkalischer Lösung statt.

---

[1]) F. Richarz, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1673. 1888.

[2]) A. Friessner, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 287. 1904.

[3]) W. Nernst und L. Glaser, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1547. 1897; Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 373, 424. 1897; E. Bose, Ztschr. f. Elektrochem. **5**. 169. 1898; R. Luther und F. T. Brislbe, Ztschr. f. phys. Chem. **45**. 232. 1903; J. B. Westhaver, Ztschr. f. phys. Chem. **51**. 65. 1905.

[4]) E. Baur, Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 107. 1919.

[5]) E. Müller und F. Spitzer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **38**. 778. 1905.

Der naheliegendste Weg, die der Oxydation entgegenwirkenden Reaktionswiderstände zu vermindern, ist die Erhöhung der Temperatur. Diese kann jedoch unter Umständen auch ungünstig auf das Ergebnis der Elektrolyse einwirken, namentlich wenn es sich um eine Oxydation handelt, welche ein hohes Anodenpotential verlangt, wie etwa die Persulfatbildung aus Kaliumsulfat an glatter Platinanode; die Temperaturerhöhung wirkt nämlich hier dem Ansammeln der Sauerstoffbeladungen an der Elektrodenoberfläche und somit dem für die Reaktion günstigen Potentialanstieg entgegen.

60. Der Einfluß des Anodenmaterials.

Das Anodenpotential ist von der Natur des Anodenmetalls in hohem Maße abhängig, die Fähigkeit der verschiedenen Metalle, den Oxydationswiderstand zu verringern, d. h. katalytisch zu wirken, ist gleichfalls eine sehr verschiedene. somit muß auch hier, wie beim Reduktionsvorgang, das Elektrodenmaterial eine sehr wesentliche Rolle spielen. Die verschiedene Stromausbeute, mit welcher Natriumformiat an verschiedenen Anoden oxydiert wird, geht aus der folgenden Zusammenstellung[1]) hervor:

Tabelle 29

	Stromausbeute	Klemmenspannung in Volt
Platin glatt	95%	2,8 —2,9
Iridium	86	2,6 —2,8
Palladium	97	1,95—2,1
Nickel	45	1,97—2,07
Eisen	18	1,99—2,05

deren Daten sich auf eine 1-n. $NaHCO_2$- und 2-n. KOH-Lösung, ferner $D_A = 0{,}033$ Amp./qcm beziehen.

Die Stromausbeute steigt im großen ganzen mit steigender Klemmenspannung und somit mit steigendem Anodenpotential. Solche träge verlaufende Oxydationen werden durch Anwendung hoher Potentiale, also starker Sauerstoffdrucke begünstigt. Die stärkste Hemmung erleidet die Entladung des Sauerstoffs am glatten Platin; an diesen Anoden läßt sich der höchste Sauerstoffdruck erreichen, solche Anoden werden demnach zweckmäßig dann angewandt, wenn eine kräftige oxydierende Wirkung erwünscht ist. Will man nur eine partielle Oxydation erreichen, so nimmt man solche Metalle, an denen der Sauerstoff eine möglichst kleine Überspannung hat (siehe S. 573), also Eisen oder Nickel, die allerdings nur in alkalischer oder neutraler Lösung in Betracht kommen; in saurer Lösung können nur aus den Platinmetallen, aus den metallisch leitenden Superoxyden und aus Graphit bestehende Elektroden benutzt werden, die Auswahl ist also hier viel beschränkter, als beim Kathodenmaterial.

Schon die obige Zusammenstellung zeigt Abweichungen von dem Ansteigen der Oxydationsausbeute mit dem des Anodenpotentials; hier spielt eben die verschiedene katalytische Wirksamkeit der einzelnen Metalle mit, die häufig ausschlaggebend für die Oxydationswirkung der Anode wird. Dem Bleisuperoxyd kommt z. B. die Fähigkeit zu, verschiedene anodische Oxydationen sehr bedeutend katalytisch zu beschleunigen. Die Oxydation der Jodsäure zu Überjodsäure verläuft an einer Platinanode nur mit einer Ausbeute von 1%, an einer von Bleisuperoxyd mit theoretischer Stromausbeute[2]); da im letzteren Falle das Anodenpotential

[1]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 729.

[2]) E. Müller und A. Friedberger, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2655. 1902; E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 6. 1904; vgl. auch F. Ragelsberger, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 308. 1899; E. Müller und M. Soller, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 863. 1905.

viel tiefer als im ersteren liegt, also, wenn nur die treibende Kraft in Betracht käme, die Platinelektrode die wirksamere sein sollte, so kann die Wirkung der Bleisuperoxydanode nur auf einer Verminderung der Reaktionshemmungen beruhen. Eine ähnliche Wirkung übt das Bleisuperoxyd auf die Oxydation des p-Nitrotoluols aus, das an dieser bis zur Säure oxydiert wird, während an einer Platinanode die Oxydation nur zur Bildung von p-Nitrobenzylalkohol führt.[1])

Wie wir bei der Besprechung der Erscheinung der Passivität (S. 537) gesehen haben, bilden sich bei der Polarisation einer Platinanode mehr oder minder stabile, in Metall lösliche Platinoxyde; parallel mit der zeitlichen Änderung der Elektrodenoberfläche läuft die des Sauerstoffdrucks und so des Anodenpotentials. Namentlich beim glatten Platin ist die zeitliche Steigerung des Potentials eine sehr wesentliche und somit verlaufen Oxydationsvorgänge, welche durch hohes Anodenpotential gefördert werden, mit besserer Ausbeute, nachdem die Elektrolyse einige Zeit lang im Gange war, als zu Beginn des Vorganges.[2]) Platiniertes Platin behält dagegen die ihm erteilten Potentiale längere Zeit lang bei, sofern es sich um Werte handelt, die zwischen + 1,1 und + 1,5 Volt liegen, bezogen auf die in den gleichen Elektrolyten tauchende Wasserstoffelektrode. Dieser Eigenschaft der platinierten Platinanode kommt eine große praktische Bedeutung zu, denn Vorgänge, die sich an frisch dargestellten Elektroden nicht abspielen, wie die Oxydation des Hypochlorits zu Chlorat[3]), lassen sich glatt durchführen, wenn man die platinierte Platinanode vorher anodisch vorpolarisiert und durch kathodische Vorpolarisierung läßt sich wieder die Ausbeute solcher nur schwache Potentiale erfordernder Vorgänge verbessern, die sonst den höhere Anodenpotentiale verlangenden weichen müssen.[4]) So läßt sich das Sulfition an einer kathodisch vorpolarisierten Anode mit einer theoretischen Ausbeute in Sulfation überführen, während sonst neben den Sulfationen erhebliche Mengen von Dithionationen auftreten.

Die bekannte Wirkung des Platinmohrs auf die Geschwindigkeit des chemischen Oxydationsvorgangs äußert sich auch bei der anodischen Oxydation an platinierten Platinelektroden.

61. Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf den Oxydationsvorgang.

Träge verlaufende anodische Oxydationen können häufig durch Zusatz von Sauerstoffüberträgern beschleunigt werden. Als solche kommen in erster Linie Ionen in Betracht, die möglichst hemmungslos und bei mäßigen Potentialen wieder oxydiert werden können. Ceriionen werden häufig als Sauerstoffüberträger benutzt. Anthrazen z. B., das in schwefelsaurer Lösung sonst nur sehr unvollkommen anodisch oxydiert wird, liefert bei Anwesenheit von nur 1—2% Cersalz mit einer Ausbeute von etwa 90% Anthrachinon[5]), hier wirkt das Ceriion als Überträger und das dabei gebildete Ceroion wird stets anodisch regeneriert. Mangan[6]),- Chrom-[7]), Vanadin-[8]), Titan- und Kupfersalze[9]), Ferrozyanide usw. kommen zum selben Zwecke in Betracht, denen ja auch bei der kathodischen Depolarisation eine wichtige Rolle zukommt. Schweflige Säure wird bei Anwesenheit von Mangansalzen an Bleianoden mit theoretischer Stromausbeute zu Schwefelsäure

---

[1]) Elbs, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 522. 1896; Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 643. 1903.
[2]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 50. 1904; W. Oechsli, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 813. 1903.
[3]) F. Foerster und E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 668. 1902.
[4]) C. J. Thatcher, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 659; F. Foerster und A. Friessner, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35.** 2515. 1902.
[5]) Perkin und Fontana, Elektrochem. Ztschr. **11.** 99. 1904; D.R.P. 152063, 1902.
[6]) D.R.P. 117129, 1900.
[7]) D.R.P. 109102, 1897.
[8]) D.R.P. 172654, 1903.
[9]) C. J. Thatcher, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 662. 1904.

oxydiert, während die Ausbeute bei Abwesenheit von Mangansalzen eine beschränkte ist.[1])

Bei Gegenwart solcher Überträger führt die Elektrolyse häufig zu ganz anderen Oxydationsprodukten; während sonst die Oxydation einer sauren Lösung von Hydrochinon an Platinelektroden mit theoretischer Stromausbeute Chinhydron liefert, entsteht bei Gegenwart von Mangansalzen Chinon.

Durch Zusätze zum Elektrolyten kann auch eine beträchtliche Steigerung des Anodenpotentials erreicht werden; SO_4'', ClO_4', HCO_3', Cl' und Fl' steigern z. B. durch ihre Gegenwart das zur Sauerstoffentwicklung erforderliche Anodenpotential, wirken also als negative Depolarisatoren. Die so bewirkte Potentialsteigerung ermöglicht dann die Oxydation des Mangansulfats zu Übermangansäure[2]), die von Kaliumjodat zu Perjodat[3]) usw. Die Steigerung des Anodenpotentials und zugleich die der Stromausbeute nach dem Zusatz von nur geringen Salzsäuremengen wird bei der elektrolytischen Persulfatbildung[4]) besonders deutlich wahrgenommen.

Eine bedeutende Rolle kommt der Löslichkeit der Oxydationsprodukte im Elektrolyten zu; Anilinschwarz z. B., das bei der Elektrolyse einer schwefelsauren wässerigen Lösung von Anilin entsteht, ist in dieser unlöslich, fällt aus und entgeht so der Oxydation zu Chinon. Es lassen sich aber auch unlösliche Depolarisatoren oxydieren, wenn man sie nur etwa durch energische Rührung suspendiert und für die Gegenwart löslicher Sauerstoffüberträger sorgt.[5])

62. Einfluß der Stromdichte auf den Oxydationsvorgang.

In den meisten Fällen begünstigt niedrige Stromdichte die Stromausbeute; da die meisten Oxydationen gehemmt verlaufen, kann bei starker anodischer Belastung der Oxydationsvorgang mit dem Stromdurchgang nicht mehr Schritt halten, das Anodenpotential steigt und es kommt zur unerwünschten Sauerstoffentwicklung. Liegt das Anodenpotential nur wenig unterhalb des der Sauerstoffentwicklung, so kann eine kleine Erhöhung der Stromdichte bereits eine sehr ungünstige Wirkung auf die Stromausbeute des Oxydationsvorganges haben. Während die Oxydation 1-n. Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure bei $D_A = 0{,}0083$ Amp./qcm am glatten Platin mit theoretischer Stromausbeute erfolgt, liefert sie bei der vierfachen Stromdichte nur noch eine Ausbeute von 10%.[6])

Liegen mehrere Oxydationsmöglichkeiten des Depolarisators vor und will man das höhere Potential verlangende Produkt erzeugen, so wird man oft mit Erfolg eine höhere Stromdichte wählen, die eben das Anodenpotential in die Höhe treibt, so z. B. bei der Elektrolyse einer schwach sauren Hydrochinonlösung, die sowohl zu Chinhydron, wie zu Chinon oxydiert werden kann.

C. Historischer Überblick.

63. Ältere Untersuchungen.

Im Jahre 1801 machte Reinhold[7]) die Wahrnehmung, daß bei der Elektrolyse einer weingeisthaltigen wässerigen Lösung mit Golddrähten an dem Oxygendraht auch nicht eine einzige Blase aufstieg, während sich am Hydrogendraht ununterbrochen Gas entwickelte. Dieser ältesten Beobachtung einer anodischen

---

1) D.R.P. 117219, 1899.
2) F. W. Skirrow, Ztschr. f. anorg. Chem. **33**. 25. 1903.
3) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 753. 1904.
4) E. Müller und A. Scheller, Ztschr. f. anorg. Chem. **48**. 112. 1905.
5) Perkin und Fontana, Elektrochem. Ztschr. **11**. 99. 1904.
6) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl. S. 734.
7) Reinhold, Gilb. Ann. **10**. 327. 1801.

Depolarisation folgte die von GROTTHUSS[1]), der im Jahre 1807 bei der Elektrolyse einer alkalischen Lösung von Indigoweiß die anodische Bildung eines blauen Niederschlages wahrgenommen hat. Eine richtige Deutung der REINHOLDschen Beobachtung gab erst CONNEL[2]), der, wie auch LÜDERSDORFF[3]) in den dreißiger Jahren des 19. Jahrhunderts, die Elektrolyse des Alkohols einer gründlichen Untersuchung unterworfen hatte. SCHÖNBEIN[4]) hat etwas später seine Aufmerksamkeit dem Einfluß des Elektrodenmaterials auf die elektrolytischen Vorgänge zugewandt und dabei die katalytische Wirkung des Platins auf den Oxydationsvorgang und die Rolle der Stromdichte erkannt, somit wurde er zum Vorläufer unserer heutigen Anschauungen über den elektrolytischen Oxydationsvorgang. KOLBE[5]) elektrolysierte Trichlormethylsulfonsäure einmal zwischen Platin-, dann zwischen Zinkelektroden, und fand in beiden Fällen, eine gänzlich verschiedene Zerlegung dieser Verbindung, SCHÖNBEINS Anschauungen entsprechend. Während seine Vorgänger die Produkte der Elektrolyse nicht weiter untersuchten, war er der erste, der dieser wichtigen Frage seine Aufmerksamkeit zuwendete. Er ist gewissermaßen der Begründer der organischen Elektrochemie. Die Bedeutung der Elektrolyse für die organische Chemie hatte allerdings bereits FARADAY[6]) im Jahre 1834 betont gehabt.

Die Hoffnung KOLBES, die lange gesuchten Radikale der Alkohole zu isolieren, erfüllte sich nicht; daß sie nicht existenzfähig sind, sondern sich im Entstehungsmoment verdoppeln, hat später WURTZ[7]) gezeigt.

Die in der Mitte des Jahrhunderts ausgeführten Untersuchungen[8]) führten zum Ergebnis, daß bei der Elektrolyse der einbasischen fettsauren Alkalisalze allgemein ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit der doppelten Anzahl Kohlenstoffatome, der entsprechende ungesättigte Kohlenwasserstoff und der Ester der Säure gebildet wird und daß bei den Salzen der aromatischen Säuren keine Verkupplung der Säurereste stattfindet. Der Frage der Elektrolyse mehrbasischer organischer Säuren hat KEKULE[9]) ausführliche Untersuchungen gewidmet.

Nachdem bereits KOLBE und auf andere Weise BOURGOIN[10]) versucht hatten, den Vorgang bei der Elektrolyse fettsaurer Salze zu deuten, ist dessen Erklärung auf Grund der zu dieser Zeit aufgestellten elektrolytischen Dissoziationstheorie BROWN und WALKER[11]) gelungen. Die Salze der organischen Säuren sind Elektrolyte; ihre Ionen besorgen die Leitung des Stromes, geben an den entsprechenden Elektroden die Ladung ab und gelangen dadurch in den reaktionsfähigen Zustand. Die entladenen Anionen können dann je nach den herrschenden Verhältnissen mit dem Lösungsmittel oder aufeinander reagieren.

Von den gelösten, nicht ionisierten organischen Verbindungen ist das Verhalten des Nitrobenzols nebst dem des Alkohols zuerst untersucht worden; im Jahre 1857 hat SCHLAGDENHAUFFEN[12]) die kathodische Entstehung von Anilin bei der Elektrolyse einer sauren Lösung von Nitrobenzol festgestellt.

---

1) GROTTHUSS, Ann. Chim. et Phys. (1) **63.** 18. 1807.

2) CONNEL, Journ. f. prakt. Chem. **5.** 167. 1835; Pogg. Ann. **36.** 487. 1835; Phil. Mag. **18.** 47. 1841.

3) LÜDERSDORFF, Pogg. Ann. **19.** 77. 1830.

4) SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. **47.** 570. 1839; vgl. auch D'ALMADA und DEHERAIN, C. R. **51.** 214. 1860.

5) KOLBE, Journ. f. prakt. Chem. **41.** 138. 1847; Lieb. Ann. **69.** 257. 1849.

6) FARADAY, Pogg. Ann. **33.** 450. 1834.

7) WURTZ, Ann. Chim. et Phys. (3) **44.** 291. 1855.

8) BRAZIER und GOSSLETH, Lieb. Ann. **75.** 265. 1850; MOORE, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **4.** 519. 1871; ENGELBACH, Krit. Ztschr. f. Chem. 1864, S. 653.

9) KEKULE, Ann. d. Chem. u. Pharm. **131.** 79. 1864; vgl. auch KOLBE, Ann. d. Chem. u. Pharm. **113.** 244. 1860.

10) BOURGOIN, Bull. soc. chim. **9.** 431. 1867; vgl. auch SCHÜTZENBERGER, C. R. **61.** 487.

11) BROWN und WALKER, Lieb. Ann. **261.** 107. 1891.

12) SCHLAGDENHAUFFEN, Jahresber. f. Chem. 1857, S. 57.

64. Die neuere Entwicklung der Lehre der elektrolytischen Oxydation und Reduktion.

Katalytische Wirksamkeit des Elektrodenmetalls und der Einfluß der Stromdichte auf die Oxydations- und Reduktionsvorgänge wurden schon von Schönbein erkannt, eine quantitative Behandlung dieses wichtigen Gebietes der Elektrochemie wurde jedoch erst möglich, nachdem die Rolle des Elektrodenpotentials bei solchen Vorgängen erkannt und die für das Potential einer reversiblen Elektrode geltenden Gleichungen mit denen der chemischen Kinetik kombiniert worden waren unter steter Berücksichtigung des Umstandes, daß es sich an den Elektroden um die Konkurrenz mehrerer möglicher Vorgänge handelt. F. Haber[1]) hat auf dieser Grundlage eine ausführliche Theorie der elektrolytischen Reduktionsvorgänge gegeben, die im wesentlichen die Vorgänge richtig darstellt, wie es insbesondere die Untersuchungen von Haber und Russ[2]) dargetan haben. Um die Theorie mit den experimentellen Ergebnissen völlig in Einklang zu bringen, ist es notwendig zu berücksichtigen, daß die Abgabe der Wasserstoffbeladungen seitens der Kathode je nach deren Natur, Oberflächenbeschaffenheit und Vorgeschichte einer größeren oder kleineren Hemmung unterliegt, die sich in einem empirisch ermittelbaren Korrektionsglied in der Formel des Kathodenpotentials äußert.

Auf größere Schwierigkeiten stößt die Theorie der elektrolytischen Oxydation.[3]) Die Theorie der galvanischen Kette gibt nur dann einen einfachen Ausdruck für den Zusammenhang des Elektrodenpotentials und der Oxydations- bzw. Reduktionsenergie, wenn vorausgesetzt wird, daß die Träger der Oxydations- oder der Reduktionswirkung die in der Elektrode gelösten oder adsorbierten Elementargase sind und daß das Elektrodenmaterial in chemischem Sinne unverändert bleibt. Diese Bedingung trifft für die kathodischen Vorgänge zumindest angenähert nahezu stets zu, das Anodenmetall erleidet jedoch sehr häufig beträchtliche Änderungen infolge der Polarisation. Namentlich gilt das für das als Anode so häufig verwendete Platin. Die Entstehung und Rolle dieser Metalloxyde ist insbesondere im Zusammenhang mit der Erscheinung der Passivität untersucht worden (siehe S. 537).

Die Bedeutung, die der Überspannung des Wasserstoffs bei den Reduktionsvorgängen zukommt, geht aus zahlreichen Arbeiten, insbesondere aus denen J. Tafels und seiner Mitarbeiter hervor. Eine sehr große Anzahl von Untersuchungen, in erster Linie F. Foersters, E. Müllers und ihrer Mitarbeiter, ist der wichtigen Frage der Trennung der Rollen der katalytischen Wirksamkeit der Elektrodenmetalle einerseits, der der Elektrodenpotentiale andererseits und anderen wichtigen Fragen, wie z. B. der Elektrolyse der Alkalihalogenide, gewidmet, die im engsten Zusammenhange mit der Frage der elektrolytischen Oxydation und Reduktion stehen.

b) Das Verhalten der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen bei der Elektrolyse.

I. Der Wasserstoff und die Metalle.

65. Der Wasserstoff.

Bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen werden häufig neben anderen Ionenarten auch merkliche Mengen von Wasserstoffionen entladen. Da der abgeschiedene

[1]) F. Haber, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 193. 1900; Ztschr. f. angew. Chem. 1900 S. 433. Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 304. 1900.

[2]) Haber und Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 257. 1904; Russ, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 641. 1903.

[3]) Vgl. A. Moser, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, Halle a. S. 1910, S. 59.

Wasserstoff die Möglichkeit hat, rasch in die Elektrode hineinzudiffundieren, in Gasform zu entweichen oder mit eventuell vorhandenen Depolarisatoren zu reagieren, so wird er die Trennungsfläche Elektrode/Elektrolyt, auch in den Fällen, wo er nur spurenweise neben edleren Elektrolysenprodukten zur Abscheidung gelangt, rasch verlassen und die Entladung immer weiterer Mengen von Wasserstoffionen ermöglichen. Dem Wasserstoff kommt nicht nur in dieser Hinsicht eine einzigartige Stelle unter den elementaren kathodischen Abscheidungsprodukten zu, auch was die weitgehende Abhängigkeit seines Abscheidungspotentials vom Elektrodenmaterial anbelangt, steht dieses Element allein da.

Der Möglichkeit, durch Anwendung verschiedener Kathodenmaterialien den Wasserstoff bei sehr verschiedenen Potentialen zur Abscheidung zu bringen, bedient man sich bei der Ausführung von elektrolytischen Reduktionen sowie auch bei Trennungen sehr häufig, wie das im § 54 besprochen wurde. Das Abscheidungspotential des Wasserstoffs unter den verschiedenen an der Kathode herrschenden Bedingungen und der Verlauf der Stromdichtepotentialkurven ist aus den Ausführungen des § 33, die gleichzeitige Abscheidung des Wasserstoffs mit Metallen wie Zink, Kadmium usw., aus denen des § 40 ersichtliche. Die Zersetzungsspannung des Wassers wird auf S. 662 besprochen.

Es wird zuweilen auch an der Anode Wasserstoffentwicklung wahrgenommen, so bei der elektrolytischen Oxydation von Methylalkohol in alkalischer Lösung[1]), bei der anodischen Betätigung des Mangans in neutraler Lösung[2]) bei der Elektrolyse von geschmolzenem LiH.[3]) usw.

66. Die Metalle der Alkalien.

Die Alkalimetalle wirken zersetzend auf das Wasser, ihre Normalpotentiale haben ja sehr stark negative Werte, die zwischen — 2,9 und — 3,5 Volt liegen[4]); auch auf die meisten organischen Lösungsmittel wirken sie zersetzend ein, so daß zu ihrer elektrolytischen Darstellung allein die Elektrolyse ihrer geschmolzenen Salze in Betracht kommt, bis auf das Lithium, das auch durch Elektrolyse des in Pyridin gelösten Lithiumchlorids gewonnen werden kann.

Aus wässeriger Lösung lassen sich die Amalgame der Alkalien[5]) und auch des Ammoniums[6]) abscheiden; durch Titration der Lauge, die durch Zerlegung des Amalgams mit Wasser gewonnen wird, können Alkalien quantitativ elektroanalytisch bestimmt werden.[7]) Außer dem Quecksilber wirken auch andere Metalle, wie Blei, Zinn usw. depolarisierend auf die Abscheidung der Alkalimetalle sowohl aus dem Schmelzfluß wie aus wässeriger Lösung.[8])

Eine große praktische Bedeutung kommt der elektrolytischen Darstellung von Alkalihydroxyd aus der wässerigen Lösung der Chloride zu, die im Bd. V dieses Handbuchs, bei der Besprechung der technischen Elektrochemie, beschrieben wird (vgl. auch S. 667).

---

[1]) E. Müller und F. Hochstetter, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 367. 1914.

[2]) H. Ruessner, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 760. 1910.

[3]) W. Nernst, Vortrag, gehalten an der Hauptversamml. der deutschen Bunsen-Ges. 1920.

[4]) G. N. Lewis und Ch. A. Kraus, Journ. Am. Chem. Soc. **32.** 1459. 1910; G. N. Lewis und F. G. Keyes, ebenda **34.** 119. 1912; G. N. Lewis und Argo, ebenda **37.** 1983. 1915.

[5]) Kerp, Ztschr. f. anorg. Chem. **17.** 300. 1898; Kettembeil, Ztschr. f. anorg. Chem. **38.** 213. 1898.

[6]) Coehn, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 430. 1901. Über Polarisation bei der Abscheidung des Ammoniums an einer Hg-Kathode vgl. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **5.** 467. 1890.

[7]) H. S. Lukens und E. F. Smith, Journ. Am. Chem. Soc.; E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, Leipzig 1908, S. 308.

[8]) Haber und Sack, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 251. 1902; Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 286. 1903.

A) Lithium.

Die Elektrolyse von in Pyridin gelöstem LiCl liefert metallisches Lithium[1]; da die Ausbeute ungünstig ist und das Verfahren sehr große Sorgfalt verlangt, wird man dieser Methode eine schmelzflüssige Elektrolyse stets vorziehen. Man elektrolysiert ein Gemisch von LiBr mit etwa 10% LiCl, das in einem Kupfergefäß mit Hilfe eines Lichtbogens eingeschmolzen wird.[2] Als Kathode wird ein Eisendraht, als Anode Retortengraphit benützt; mit 100 Amp. und 10 Volt elktrolysiert, erhält man eine Ausbeute von 80%.

Legt man auf die Reinheit des Lithiums keinen besonderen Wert, so elektrolysiert man eine möglichst tief schmelzende Mischung von KCl und LiCl, eventuell unter Zusatz von NH_4Cl und sammelt das nur mit 1—2% Kalium verunreinigte Metall unter der erstarrten Oberfläche der Schmelze, oder arbeitet in einer indifferenten Atmosphäre, um die Oxydation des Metalles zu verhüten.[3]

Bei Verwendung von Kathoden aus geschmolzenem Antimon, Blei und Zinn werden Legierungen dieser Metalle mit Lithium gewonnen.[4]

Es liegen Angaben über die Zersetzungsspannung des Lithiums in verschiedenen organischen Lösungsmitteln vor[5]; die des geschmolzenen LiCl beträgt bei 630° 2.62 Volt.[6]

B) Natrium.

Metallisches Natrium wird bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron oder schmelzflüssiger Natriumhalogenide gewonnen. Da das erstere viel tiefer, bei etwa 320° schmilzt, so elektrolysiert man im Laboratorium meistens das von Humphrey Davy bereits im Jahre 1808 zerlegte Hydroxyd. Dabei wird im günstigsten Falle eine Ausbeute von etwa 40% erhalten.[7] Bei der anodischen Entladung von zwei OH-Ionen entsteht je ein Atom Sauerstoff und ein Molekül Wasser, zu dessen Zerlegung je ein von zwei kathodisch abgeschiedenen Natriumatomen verbraucht wird[8]; da das Natrium auch in der Schmelze löslich[9] ist und mit dem in dieser gleichfalls gelösten Sauerstoff und Natriumsuperoxyd[10] — letzteres wird an der Anode in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet — reagiert, so sind mehrere Ursachen der mangelhaften Stromausbeute vorhanden. Tiefe, den Schmelzpunkt möglichst wenig überschreitende Versuchstemperatur ist das wirksamste Mittel, den erwähnten Störungen entgegenzutreten, ferner die Anwendung von Diaphragmen.[11] Das erfolgreichste Diaphragma ist stets die erstarrte Schmelze; die Herstellung einer solchen schützenden Salzkruste gelingt viel leichter im Großbetriebe als im Laboratorium. Man bedient sich deshalb im Laboratorium zweckmäßig Magnesitdiaphragmen, die eine Trennung des Anoden- und Kathodenraumes bewirken und, da nach oben zu geschlossen, gleichzeitig

[1] Lascinski und v. Gorski, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 290. 1899; Kahlenberg, L'Industrie electrochimique, S. 97, 1900.

[2] Ruff und Johannsen, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 185. 1906; vgl. auch Brandes, Schweiggers Journ. **8**. 120; Troost, Ann. Chim. et Phys. **51**. 112. 1856; Borchers, Elektrometallurgie, 2. Aufl., S. 22 und die erste gründliche Untersuchung über diesen Gegenstand von Bunsen und Matthiessen, Ann. d. Chem. u. Pharm. **94**. 107. 1855; S. A. Tucker, Journ. Am. Chem. Soc. **8**. 878. 1902.

[3] Guntz, C. R. **117**. 732. 1893; Ztschr. f. angew. Chem. 158. 1898; Borchers, Ztschr. f. Elektrochem. **2**. 39. 1890.

[4] Lebeau, C. R. **134**. 231. 1902; Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 178. 1902.

[5] Patten und Mott, Journ. f. phys. Chem. **8**. 153. 1905.

[6] B. Neumann und E. Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 159. 1915.

[7] F. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie, München 1898, S. 356.

[8] Le Blanc und J. Brode, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 717. 1902.

[9] G. v. Hevesy, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 529. 1909.

[10] Le Blanc und J. Brode, a. a. O.

[11] R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, Halle 1905, S. 23.

eiue Oxydation des gewonnenen Metalles verhüten. Magnesit ist eines der sehr wenigen isolierenden Materialien, die von den geschmolzenen Ätzalkalien nicht angegriffen werden. Als Elektrolysiergefäß eignet sich ein Tiegel aus Nickel, eventuell aus Silber oder Gold, als Elektrodenmaterial kommen auch diese Metalle, ferner Eisen in Betracht.

Der Zusatz von Na_2CO_3[1]), sowie auch von Na_2S[2]) bringt manche Vorteile mit sich.

Im Großbetrieb wird Natrium aus Ätznatron nach dem von CASTNER[3]) angegebenen Verfahren erzeugt, worüber im Band V Näheres zu ersehen ist.

Bei der Elektrolyse des nicht völlig wasserfreien Ätznatrons können die folgenden zwei Reaktionen vor sich gehen:

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'$$
$$NaOH = Na^{\cdot} + OH' \quad .$$

Der ersten Reaktion entspricht eine Unstetigkeit der Stromspannungskurve bei 1,30 Volt, der zweiten eine bei 2,25 Volt.[4])

Obzwar die Löslichkeit des Natriums in seinem geschmolzenen Chlorid[5]) viel geringer als im Hydroxyd[6]) ist — die erstere erreicht kaum $^1/_2\%$, während die letztere bis zu 25% betragen kann —, erfolgt die Wiedervereinigung des abgeschiedenen Natriums mit dem anodisch entwickelten Halogen infolge der hohen Temperatur hier besonders leicht. Zusatz von $CaCl_2$, NaFl[7]), eventuell von KCl[8]) — im lezteren Falle ist das Metall mit einigen Prozenten Kalium verunreinigt — wirkt auf die Stromausbeute günstig ein (s. S. 491). MATTHIESSEN[9]) hat bereits eine Schmelze von der Zusammensetzung 2NaCl, $CaCl_2$ elektrolysiert.

Es sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, die Stromausbeute durch Anwendung entsprechender Diaphragmen zu erhöhen[10]), das gebildete Natrium sofort abzudestillieren bzw. das Chlor abzusaugen[11]), um deren Auflösen in der Schmelze zu verhindern. Am wirkungsvollsten zeigten sich die Verfahren, wo als Kathode ein Metall dient, das Legierungen mit dem Natrium bildet[12]), wie das Zinn, Zink, Antimon, Blei usw. Beim Verfahren von ACKER[13]) wird das Blei, sobald es ungefähr 4% Natrium aufgenommen hat, in einem sich an den elektrolytischen Trog anschließenden Gefäß mit Wasserdampf behandelt, wodurch ein sehr reines Ätznatron entsteht, das Blei geht dann wieder in den Kathodenraum zurück. Mit einer Stromdichte von 2—3 Amp./qcm wird eine nahezu theoretische Stromausbeute erreicht.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz zwischen Kohlenelektroden wird die Kathode in einen hochdispersen Zustand übergeführt, Anode und Schmelze bleiben praktisch unverändert.[14])

---

[1]) BECKER, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 296. 1899; **7.** 1035. 1901.

[2]) SCHOLL, Jahrb. f. Elektrochem. **7.** 518. 1900.

[3]) CASTNER, D.R.P. 58121, 1891, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 110. 1894; vgl. W. RATHENAU, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 252. 1900; H. BECKER, Elektrometallurgie der Alkalimetalle, Halle.

[4]) R. LORENZ, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 873. 1902; **9.** 155 und 333. 1903; LE BLANC und BRODE, ebenda **8.** 939. 1902; **9.** 230. 1903.

[5]) L. STOCKEM, Diss. Aachen 1903.

[6]) HEVESY, Diss. Freiburg i. B. 1908.

[7]) D.R.P. 68335, 1892.

[8]) D.R.P. 56230, 1891.

[9]) MATTHIESSEN, Ann. d. Chem. **93.** 277. 1855.

[10]) TROOST, Ann. Chim. et Phys. **51.** 112. 1856, D.R.P. 30414, 1884; D.R.P. 51898, 1890.

[11]) D.R.P. 39554.

[12]) ROGERS, Proc. of the Wisconsin Natural History Soc. 1891; BORCHERS, Elektrometallurgie, 3. Aufl., Leipzig 1903, S. 59.

[13]) ACKER Trans. Am. Elektrochem. Soc. **1.** 165. 1902; vgl. HABER, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 364. 1903.

[14]) WA. OSTWALD, Kolloid-Ztschr. **25.** 115. 1919.

Durch die Elektrolyse des Natriumnitrats kann kein Metall erhalten werden, da das entstehende Natrium von der Schmelze sofort oxydiert wird, man kann jedoch bei der Elektrolyse des Ätznatrons den vom Kathodenraum getrennten Anodenraum mit Nitrat beschicken.[1]) Auch bei der Elektrolyse von Chlorat, Karbonat, Sulfat werden nur höchstens Spuren von Natrium erhalten.[2])

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Natriumnitrit in flüssigem Ammoniak erhält man an der Kathode die wasserzersetzende Verbindung Dinatriumnitrit.[3])

Die Zersetzungsspannung des geschmolzenen $NaNH_2$ bei 210° beträgt 0,71 Volt; beim Zerlegen dieser Schmelze findet anodisch der Vorgang $6NH_2 - 6\Theta = 4NH_3 + N_2$ mit quantitativer Stromausbeute statt.[4])

Die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons beträgt bei 335° 2,25 Volt, bei 640° 1,32 Volt[5]), die des Kochsalzes bei 835° 2,6 Volt.[6])

C) Kalium.

Die zur Darstellung des metallischen Natriums dienenden Methoden können auch zur Erzeugung von Kalium verwendet werden. Aus geschmolzenem Ätzkali wird das Kalium nach der geschilderten Methode von Lorenz und Clarke[7]), die die Kathode mit Hilfe eines Magnesittiegels einkapseln, sogar viel leichter gewonnen als das Natrium; Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit des Kaliums in der Schmelze ist nämlich geringer.[8]) Man wird auch hier bestrebt sein, die Elektrolyse bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen, zumal die mit steigender Temperatur zunehmende Reaktionstendenz, der Formel $2K + 2KOH = 2K_2O + H_2$ entsprechend, Oxyd zu bilden, beim Kalium schon bei 400° recht merklich wird.[9]) Auch die für die Ausbeute ungünstige Sauerstoffübertragung erfolgt in der KOH-Schmelze kräftiger als im geschmolzenen Ätznatron. Durch einen Zusatz von NaOH läßt sich der Schmelzpunkt des Ätzkalis zwar erniedrigen, man erhält jedoch stets Legierungen des Kaliums mit Natrium. Auch durch die Zerlegung des geschmolzenen Zyanids wurde Kalium gewonnen.[10])

Die Stromspannungskurve des geschmolzenen KOH zeigt Knickpunkte bei 1,2 und 2,1 Volt; der erstere entspricht der Zerlegung des Wassers, der letztere dem des KOH.[11]) Bei 335° wurde die Zersetzungsspannung des KOH zu 2,4 Volt, bei 530° zu 1,8 Volt gefunden.[12]) Bei 340° liegt die Zersetzungsspannung des Kaliumamids bei 0,87 Volt[13]), die des Kaliumchlorids bei 810° bei 2,8 Volt.[14]) Die Elektrolyse der Gemische von Kalium- und Natriumsalzen liefert stets Legierungen.[15])

D) Rubidium und Cäsium.

Durch Elektrolyse des geschmolzenen RbOH kann Rubidium gewonnen werden[16]), die Ausbeute ist hauptsächlich wegen der sehr kräftigen Sauerstoffübertragung

---

1) Darling und Forrest, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 115. 1907; Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 369. 1903.

2) Vgl. R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, Halle 1905, S. 31.

3) E. B. Maxted, Journ. Chem. Soc. **111**. 1016. 1917.

4) L. Wöhler, Ztschr. f. Elektrochem. **24**. 261. 1918.

5) B. Neumann und E. Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 143. 1915.

6) B. Neumann und E. Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 152. 1915.

7) Lorenz und Clarke, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 269. 1903.

8) Hevesy, Diss. Freiburg i. B. 1908.

9) Le Blanc und Bergmann, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **42**. 4728. 1909.

10) E. Linnemann, Journ. f. prakt. Chem. **73**. 415. 1858; **74**. 185. 1858; C. Setterberg, Ann. d. Chem. **211**. 100. 1882.

11) Le Blanc und Brode, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 939. 1902; **9**. 230. 1903.

12) B. Neumann und E. Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 150. 1915.

13) L. Wöhler, Ztschr. f. Elektrochem. **24**. 269. 1918.

14) B. Neumann und E. Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 160. 1915.

15) B. Neumann und E. Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 271. 1914.

16) Hevesy, Ztschr. f. anorg. Chem. **67**. 242. 1910.

und auch der Einwirkung des abgeschiedenen Metalles auf die Schmelze unter Oxydbildung eine geringe. Cäsium ist aus dem Zyanid, dem etwas Bariumzyanid zugesetzt war, abgeschieden worden.[1])

67. Die Metalle der Erdalkalien.

Die Erdalkalimetalle wirken zersetzend auf das Wasser ein, ihr Normalpotential beträgt — 2,5 (Ca) bis — 2,8 (Ba), daher können sie ebenso wie die Alkalimetalle im wesentlichen nur durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Salze gewonnen werden. Da die Hydroxyde vom Metall ins Oxyd überführt werden, kommt zur Metalldarstellung nur die Zerlegung der Halogenide in Betracht. Die alkalischen Erden hat zuerst DAVY[2]) zerlegt, auch BERZELIUS[3]) und FARADAY[4]) beschäftigten sich mit dieser Frage.

A) Kalzium.

Oberhalb des hohen Schmelzpunktes des Chlorkalziums erfolgt die Anlagerung des abgeschiedenen Metalles an die Schmelze und Wiedervereinigung mit dem anodisch abgeschiedenen Chlor sehr rasch und gefährdet somit den Erfolg der Elektrolyse. Man ist auch hier bestrebt, den Schmelzpunkt möglichst wenig zu überschreiten, arbeitet mit hoher Stromdichte — 50—250 Amp./qcm — um dem Metall zur Anlagerung möglichst wenig Zeit zu lassen, macht die Berührungsfläche zwischen Metall und Schmelze möglichst klein, kühlt die Kathode, um das Kalzium zum Erstarren zu bringen und um das Metall durch eine erstarrte Salzkruste zu schützen.[5]) Nach diesem Verfahren wird Kalzium in großen Mengen hergestellt[6]), wobei eine Ausbeute bis zu 80% erreicht wird.[7])

Häufig setzt man dem Chlorkalzium andere Kalziumhalogenide, am besten CaF_2 oder andere Erdalkalichloride zu[8]); solche tiefer schmelzende Gemische, wie auch das beträchtlich niedriger schmelzende CaJ_2[9]), können besonders günstig zerlegt werden.

Die Zersetzungsspannung des $CaCl_2$ wurde bei 800° zu 3,24 Volt gefunden[10]), bei 585° zu 2,85 Volt.[11])

Bei der Elektrolyse von $CaCl_2$, das in einem Wassermethylalkoholgemisch gelöst ist, erhält man bei Stromdichten über 0,1 Amp./qcm etwas Kalzium.[12])

Verdünnte Kalziumamalgame können elektrolytisch erzeugt werden[13]), doch viel schwieriger als das Barium- und auch das Strontiumamalgam[14]); der Unter-

---

1) SETTERBERG, Ann. d. Chem. **211**. 100. 1882.
2) DAVY, Ostwalds Klassiker **45**. 84.
3) BERZELIUS, Gilb. Ann. **32**. 369. 1809.
4) FARADAY, Ostwalds Klassiker **86**. 44 und 65.
5) MATTHIESSEN, Ann. d. Chem. **93**. 277. 1855; Journ. f. prakt. Chem. **67**. 494. 1856; BORCHERS, Ztschr. f. angew. Chem. 1893 S. 488; B. DE LENGYEL, Ung. Mathem. u. Naturw. Ber. **14**. 180. 1898; ARNDT, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 861. 1902; RUFF und PLATO, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3612. 1902.
6) RATHENAU, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 502. 1904.
7) WÖHLER, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 612. 1905; vgl. auch JOHNSON, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **18**. 125. 1910; FRARY, ebenda 117 und 153.
8) GOODWIN, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**. 1403. 1905.
9) MOISSON, C. R. **126**. 1753. 1898; vgl. auch B. LENGYEL, Math. naturw. Ber. Ungarn **14**. 180. 1898; W. BORCHERS, Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 189. 1900; L. STOCKEM, Diss. Aachen; über die Elektrolyse von Erdalkalisulfiden vgl. A. BROCHET und G. RANSON, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 531. 1903.
10) ARNDT und WILLNER, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 216. 1908.
11) B. NEUMANN und E. BERGVE, Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 160. 1915.
12) E. H. PAKEN, Elektrochem. Ind. **1**. 417. 1903.
13) FERÉE, C. R. **127**. 618.
14) KERP, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**. 284. 1895.

schied ist so erheblich, daß man bei Anwendung von Quecksilberkathoden das Barium vom Kalzium quantitativ elektroanalytisch trennen kann.[1])

B) Strontium.

Das Strontium in massiven Stücken wie das Kalzium zu gewinnen, ist noch nicht gelungen, man muß sich mit kleineren oder größeren, von einer Salzkruste umgebenen Kugeln begnügen, deren Durchmesser in sehr günstigem Falle 3—4 cm erreicht. Bei Zusatz von KCl wird im besten Falle, der jedoch nur sehr selten erreicht wird, eine Ausbeute von 80% erzielt.[2])

Die bei 880° gemessene Zersetzungsspannung des Strontiums liegt bei 3,40 Volt[3]). bei 615° wurde sie zu 3,0 Volt gefunden.[4])

C) Barium und Radium.

Die kräftige Anlagerungstendenz des metallischen Bariums an das geschmolzene Bariumhalogen erschwert außerordentlich dessen elektrolytische Darstellung.[5])

Barium sowie Radiumamalgam[6]) lassen sich bei Anwendung von Quecksilberkathoden gewinnen.

Die Zersetzungsspannung des Bariumchlorids wurde bei 650° zu 3,05 Volt festgestellt.[7])

Aus extrem verdünnten Lösungen, wie sie im Falle der Radiumisotope Akt X und Th X vorliegen, wird, falls das Medium alkalisch ist, ein merklicher Bruchteil der Radiumisotope an Platin oder anderen Kathoden abgeschieden.[8])

Die elektrolytische Gewinnung von Bariumhydroxyd aus Bariumchlorid gelingt nach denselben Methoden wie die der Ätzalkalien aus Alkalichloriden.[9])

68. Die Magnesiumgruppe.

Beryllium und Magnesium bilden einen Übergang zwischen den Erdalkalimetallen, die elektrolytisch nur aus dem Schmelzfluß gewonnen werden können. und den Metallen, die sich bereits aus der wässerigen Lösung ihrer Salze abscheiden.

A) Beryllium.

Die geschmolzenen Halogenide des Berylliums sind schlechte Elektrizitätsleiter, man elektrolysiert deshalb Gemische von $BaCl_2$ mit Alkalihalogeniden. Das Doppelsalz BeF_2, 2 NaF oder BeF_2, 1 NaF eignet sich dazu besonders gut[10]), ebenso Alkali- oder Erdalkalidoppelchloride des Berylliums.[11])

Versuche, das Metall oder das Amalgam durch Elektrolyse konzentrierter wässeriger Lösungen zu gewinnen, scheiterten.[12])

---

[1]) Lukens und Mc Cutcheon, siehe E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, 4. Aufl., S. 305.

[2]) B. L. Glascock, C. R. **149.** 983. 1910; M. Trautz und Schrader, Verh. d. Dtsch. Naturforscher und Ärzte **83.** II. 1. 196. 1911 und Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 130. 1915; B. Neumann und Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 187. 1914; vgl. auch Matthiessen, Jahrb. f. Chem. 323. 1855; Frey, Ann. d. Chem. **183.** 367. 1876; Borchers und Stockem, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 144. 1908; Kügelgen, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 754. 1902.

[3]) Arndt und Willner, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 216. 1908.

[4]) B. Neumann und E. Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 160. 1915.

[5]) Vgl. Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 85; Borchers und Stockem, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 144. 1908; Haber und Tolloczko, Ztschr. f. anorg. Chem. **41.** **407.** **1904**; R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 69.

[6]) Coehn, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37.** 811. 1904; Wedekind, Chem. Ztg. **28.** 269. 1904.

[7]) B. Neumann und E. Bergve, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 160. 1915.

[8]) F. v. Lerch, Wien. Ber. **114.** 553. 1905.

[9]) Fedotieff, Gazz. chim. Ital. **44.** 574. 1914.

[10]) Lebeau, C. R. **126.** 744. 1898.

[11]) Borchers, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 361, 420. 1894; vgl. auch Liebmann, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 366. 1898 und Borchers, Jahrb. d. Elektrochem. **6.** 303. 1900.

[12]) Nilson und Patterson, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **11.** 381. 1878.

B) Magnesium.

Aus konzentrierten Lösungen des Magnesiumchlorids läßt sich etwas Magnesium abscheiden[1]), man wird aber dieser Methode die Elektrolyse des geschmolzenen $MgCl_2$ stets vorziehen. Will man im Laboratorium Magnesium herstellen, so erzeugt man eine Schmelze, die $MgCl_2$, KCl und NaCl in gleichen molekularen Mengen enthält, leitet vor der Elektrolyse, um das störende Magnesiumoxyd zu entfernen, Salzsäuregas ein und elektrolysiert bei etwa 750° und einer Stromdichte von 10 Amp./qcm, wobei eine Stromausbeute von nahezu 70% erreicht wird.[2])

Nachdem bereits FARADAY[3]) und BUNSEN[4]) das Magnesiumchlorid zerlegt hatten, elektrolysierte MATTHIESSEN[5]) den geschmolzenen Karnallit; später wurde die Zerlegung verschiedener Gemische von $MgCl_2$, KCl, NaCl, NH_4Cl und CaF_2 vorgeschlagen.[6])

Das Prinzip der Berührungselektrode wird auch bei der Magnesiumdarstellung mit Erfolg angewandt.[7])

Magnesium neigt so wenig zur kathodischen Amalgambildung, daß die Alkalien von Magnesium quantitativ elektroanalytisch getrennt werden können.[8])

C) Zink.

Das metallische Zink kann aus wässeriger Lösung seiner Salze niedergeschlagen werden; die neben seiner Abscheidung stets auftretende Wasserstoffentwicklung wird durch Anwendung sehr schwach saurer Lösungen stark zurückgedrängt, zumal die Überspannung, der die Wasserstoffentwicklung an einer Zinkkathode bedarf, 0.7 Volt beträgt und das Normalpotential des Zinks nur um 0,76 Volt negativer als das der reversiblen Wasserstoffentwicklung ist. Aus einer Lösung, die im Liter 200 g Zinksulfat, 40 g Glaubersalz, 10 g Zinkchlorid und 0,5 g Borsäure enthält, kann man bei Stromdichten von 0,005—0,02 Amp./qcm, bei 18—50° hellgraue, dichte Zinkniederschläge erhalten.[9]) Bei entsprechender Rührung können Stromdichten bis zu 0,4 Amp./qcm verwendet werden.[10]) Ersetzt man die Borsäure durch eine Mineralsäure, so wird, solange die Lösung an dieser nicht mehr als 0,2-normal ist, die Stromausbeute, die über 90% beträgt, nur wenig sinken (s. S. 491), der Niederschlag fällt jedoch weniger dicht und gleichmäßig aus.

Sehr leicht tritt das Zink an der Kathode als lockerer dunkelgrauer Schwamm auf. Die Schwammbildung ist vermutlich durch die Mitabscheidung kleiner Mengen von Zinkoxyd bzw. basischer Zinksalze hervorgerufen, die auf die Kristallisation des Zinks störend einwirken.[11]) Sie kann vermieden werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß die die Kathode bespülende Lösung stets einen geringen Säuregehalt aufweist. Je mehr Wasserstoff an der Kathode entwickelt wird, desto größer ist die Gefahr, daß die Kathodenumgebung alkalisch wird; die Mitabscheidung anderer Metalle, wie des Bleis und Quecksilbers, erniedrigt die Überspannung des Wasserstoffs am Zink und erleichtert somit die Wasserstoffentwicklung

[1]) BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (2) 48. 344. 1831; Brit. Pat. 16691.
[2]) HOHLER, Diss. Zürich; TUCKER und JONARD, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 17. 249. 1910.
[3]) FARADAY, Ostwalds Klassiker 86. 44.
[4]) BUNSEN, Ann. d. Chem. 82. 137. 1852.
[5]) MATTHIESSEN, Journ. Chem. Soc. 8. 107. 1855.
[6]) ST. CLAIRE-DEVILLE und H. CARON, Ann. Chim. Phys. (3) 67. 340. 1863; W. BORCHERS, Ztschr. f. Elektrochem. 1. 361 und 420. 1894; F. OETTEL, Ztschr. f. Elektrochem. 2. 384. 1896; D.R.P. 115015.
[7]) RATHENAU, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 5 und 252. 1900.
[8]) LUKENS und MC CUTCHEON, vgl. E. F. SMITH, Quantitative Elektroanalyse, 4. Aufl., S. 305.
[9]) W. PFANHAUSER, Ztschr. f. Elektrochem. 20. 439. 1914.
[10]) COWPER-COWLES, Elektrolytische Verzinkung, Halle 1905.
[11]) F. FOERSTER, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 485.

und damit auch das Überwiegen der OH'-Ionen an der Kathode. Um die Schwammbildung zu verhüten, sollen deshalb Metalle, die edler als das Zink sind, der Lösung ferngehalten werden; es soll ferner die Lösung an Zinksalz nicht ärmer als 1-normal sein.[1])

Bei der Abscheidung größerer Zinkmengen aus Chlorid- oder Sulfatlösung bilden sich leicht ästelige, zur Anode hinüberwachsende Auswüchse, deren Vermeidung gelingt, wenn man als Elektrolyt eine Lösung verwendet, die im Liter 1 Mol. Zinksilikofluorid und $^1/_{20}$ Mol. Kieselfluorwasserstoffsäure nebst etwas Gelatine enthält.[2])

Die Struktur des Zinkniederschlages kann durch Kolloidzusatz oder dergleichen zum Elektrolyten wesentlich beeinflußt werden.[3])

Aus Handelszink kann durch Elektrolyse seiner Chlorid- oder Sulfatlösung 99,5%iges Metall gewonnen werden, aus dem so schon weitgehend gereinigten Metall ist die Herstellung von nahezu völlig reinem Zink gelungen.[4])

Die Stromdichtepotentialkurve der Zinkabscheidung aus Zinksulfatlösung verläuft bei Zimmertemperatur ziemlich gekrümmt, die chemische Polarisation beträgt bei einer Belastung von 8 Milliamp./qcm 75 Millivolt. Wohl kann der Verlauf der Kurve durch Anwendung höherer Temperatur steiler gestaltet werden, da aber die Temperaturerhöhung gleichzeitig der die Zinkabscheidung begünstigenden Hemmung der Wasserstoffentladung entgegenwirkt, muß sie meistens vermieden werden.

Die Stromdichtepotentialkurve der Zinkabscheidung aus zyankalischer Lösung verläuft bei Zimmertemperatur sehr stark gekrümmt.[5])

Es liegen Untersuchungen über die Zersetzungsspannung des in Azeton gelösten $ZnCl_2$[6]) vor.

Entwässert man vorher geschmolzenes Chlorzink im Salzsäurestrom oder mittels Chlorammonium, um die Bildung basischer Salze zu verhindern, so liefert die Elektrolyse bei Einkapselung der Elektroden oder Anwendung eines Zusatzes von Chlorkalium Zink mit einer Stromausbeute von 96%.[7]) Auch Bromzink[8]) kann mit Erfolg zerlegt werden, wogegen sich bei der hohen Temperatur, bei der die Elektrolyse des Zinkoxyds[9]) möglich wird, das abgeschiedene Zink sofort entzündet. Die Ermittlung der Zersetzungsspannung von geschmolzenem $ZnCl_2$ ist die erste Bestimmung dieser Größe auf dem Gebiete geschmolzener Salze.[10])

Die elektroanalytische Zinkbestimmung kann sowohl aus alkalischer wie saurer Lösung erfolgen[11]), wenn nur edlere Metalle als das Zink, ferner kathodische Depolarisatoren wie das NO_3'-Ion abwesend sind. Sehr günstig ist die Anwendung einer Ammoniumazetat und Zitronensäure enthaltenden Zinksulfatlösung.[12]) Aus

---

[1]) M. Kiliani, Berg- und Hüttenmännische Ztg. S. 251. 1883; G. Nahsen, ebenda S. 393. 1891; F. Mylius und O. Fromm, Ztschr. f. anorg. Chem. **9.** 164. 1895; F. Foerster und O. Günther, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 20. 1898 und **6.** 301. 1899.

[2]) A. Beyer, Diss. Dresden 1906.

[3]) R. Marc, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 431. 1913.

[4]) Mylius und Fromm, Ztschr. f. anorg. Chem. **9.** 164. 1895.

[5]) M. Le Blanc und K. Schick, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 213. 1903.

[6]) Patten, Journ. f. phys. Chem. **8.** 483. 1905.

[7]) Grünauer, Ztschr. f. anorg. Chem. **39.** 389. 1904; H. S. Schultze, Ztschr. f. anorg. Chem. **20.** 323. 1899; vgl. auch Faraday, Ostw. Klass. Nr. 86; R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **10.** 78. 1895; A. Helfenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 255. 1900.

[8]) Czepinski, Ztschr. f. anorg. Chem. **19.** 208. 1899.

[9]) Tichanowitsch, Chem. Zentralbl. II. **6.** 613. 1861.

[10]) R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **12.** 272. 1896.

[11]) Vgl. Nissenson, Die Untersuchungsmethoden des Zinks, Stuttgart 1907; E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, S. 111.

[12]) Riché, Ztschr. f. analyt. Chem. **21.** 119. 1899; Parodi und Mascazzini, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **10.** 1098. 1877; Rüdorff, Ztschr. f. angew. Chem. 1892 S. 197; F. Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 404. 1905.

alkalischer Lösung wird Zink vielfach mit[1]) Zusätzen oder ohne[2]) solche bestimmt; als Zusatz verwendet man häufig Alkalitartrat oder führt eine Schnellfällung aus ammoniakalischer Lösung aus.[3]) Von den sauren Lösungen kommen in erster Linie die Essigsäure, Oxalsäure oder Weinsäure enthaltenden in Betracht.[4])

Vor der Zinkbestimmung überzieht man die Platinkathode mit einem Niederschlag aus Silber oder Kupfer, da sich das Zink sonst mit dem Platin legiert, nach dem Auflösen des Metalls in Säure einen dunklen Überzug von Platinschwarz hinterlassend.

D) Kadmium.

Einen dichten, kristallinischen, nahezu silberweißen Niederschlag liefert die Elektrolyse einer 1-n. $CdSO_4$-Lösung, die an Schwefelsäure $^1/_{10}$-n. ist, unter ähnlichen Bedingungen wie sie die Zinkabscheidung fordert. Nach diesem Verfahren wird das zur Herstellung von Normalelementen dienende, ganz reine Kadmium raffiniert, man verwendet hier sehr reine, schon 99,5% Kadmium enthaltende Anoden und erhält ein Metall, welches kaum noch $^1/_{1000}$% metallische Verunreinigungen enthält.[5])

Das Kadmium neigt zur ästeligen Abscheidung und es kann, obzwar nicht so leicht wie beim Zink, zur Schwammbildung kommen. Will man einen glatten Niederschlag erzeugen, so scheidet man das Metall aus einer kieselfluorwasserstoffsauren Lösung ab.[6])

Die Stromdichtepotentialkurve der Kadmiumabscheidung aus $CdSO_4$-Lösung verläuft nur ganz wenig steiler als die der entsprechenden Zinkabscheidung.

Kadmium kann auch durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Halogenide dargestellt werden[7]), die Zerlegung gelingt infolge der leichten Löslichkeit des Metalles in der Schmelze und raschen Wiedervereinigung mit den Anodenprodukten nur, wenn entweder die Elektrodenräume getrennt sind oder aber durch Zusatz eines Alkalihalogens die Wiederauflösung des Metalles verhindert wird.[8]) Im ersten Falle erhält man eine Ausbeute bis zu 84%, im zweiten Falle, etwa beim Zusatz von 2 Mol KCl auf ein Mol $CdCl_2$, eine von 72%.

Die Ermittlung der Zersetzungsspannung der Kadmiumhalogenide ergab je zwei Zersetzungspunkte.[9])

Zur elektroanalytischen Bestimmung des Kadmiums dienen dieselben Methoden wie zu der des Zinks; da letzteres um 0,37 Volt negativer als das Kadmium ist, kann eine quantitative Trennung dieser Metalle, die sonst umständlich ist, elektroanalytisch in schwefelsaurer Lösung leicht durchgeführt werden.[10])

69. Die Silbergruppe.

A) Kupfer.

Kupfer ist das Metall, dessen elektrochemisches Verhalten sowohl bei der Raffination wie bei der Herstellung glatter Kupferüberzüge, ferner bei der analytischen Bestimmung am eingehendsten erforscht ist.

---

[1]) G. Vortmann, Monatsh. Chem. **14.** 353. 1903; vgl. auch Beilstein und Jawein, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **12.** 446.

[2]) Arnberg, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **36.** 2489. 1903; F. Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 391. 1905.

[3]) Ingham, Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 1280. 1904.

[4]) Vgl. A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 177.

[5]) F. Mylius und R. Funk, Ztschr. f. anorg. Chem. **13.** 157. 1896.

[6]) H. Senn, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 236. 1905.

[7]) R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **10.** 78. 1895; Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 318. 1895.

[8]) R. Lorenz und O. H. Weber, Ztschr. f. anorg. Chem. **21.** 305. 1899.

[9]) C. G. Garrard, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 214. 1899; R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 273. 1900; **23.** 97. 1900.

[10]) L. Wolmann, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 543. 1897; P. Denso, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 463. 1903; A. Hollard, Bull. Soc. Chim. (3) **29.** 217. 1903.

Zur Raffination[1]) gelangen meist schon hochprozentige, 98% oder noch mehr Kupfer enthaltende Anoden. Als Elektrolyt verwendet man eine an $CuSO_4$ und auch an H_2SO_4 etwa 1-n. Lösung; in dieser lösen sich die unedleren Verunreinigungen des Kupfers, wie das Nickel, Kobalt, Eisen, Zink usw. auf, während die edleren, wie Platin, Gold, Silber, Selen, Tellur usw., ungelöst bleiben. Während die Sulfate der obengenannten Metalle, auch wenn in gleicher Konzentration wie das $CuSO_4$ vorhanden, nicht zur kathodischen Abscheidung gelangen, kann unter Umständen eine Mitabscheidung des Arsens, Wismuts und Antimons erfolgen. Der Unterschied der Ruhepotentiale des Cu in 1-n. $CuSO_4$, 1-n. H_2SO_4-Lösung und des Bi in einer mit $Bi_2(SO_4)_3$ gesättigten — also etwa 0,01 Grammatome enthaltenden — 1-n. H_2SO_4 beträgt bei 18° 0,1 Volt.[2]) Bei starker Belastung und auch bei Erhöhung der Temperatur geht der Unterschied der Kathodenpotentiale zurück und kann bis auf etwa 20 Millivolt sinken; ist die Rührung eine unvollkommene und tritt auch nur vorübergehend an der Kathode ein Sinken der $CuSO_4$-Konzentration ein, so stellt sich dadurch ein negativeres, zur Mitabscheidung des Wismuts nunmehr genügendes Potential ein. Man sucht deshalb bei der Kupferraffination die Anreicherung des Bi im Elektrolyten zu verhindern. Antimon ist weniger löslich in Schwefelsäure als Wismut, das Kathodenpotential des Antimons[3]) ist ferner negativer als das des Wismuts, so daß die Gefahr der Mitabscheidung des erstgenannten Metalles bei der Kupferraffination geringer ist als die des letztgenannten. Das Gleichgewichtspotential des Arsens gegen eine mit As_2O_3 gesättigte 1-n. H_2SO_4 liegt positiver als das des Wismuts, diese ungünstige Lage des Ruhepotentials wird zwar durch namhafte Reaktionswiderstände, welche der Arsenabscheidung entgegenstehen, gemildert, doch ist es bei der Kupferraffination erforderlich, auch das Anreichern des Arsens im Elektrolyten zu verhindern.

Die bei der Raffination zu verwendende Stromdichte hängt von der Güte der Rührung ab, es werden zuweilen solche bis zu 30 Milliamp./qcm verwendet. Temperaturerhöhung vermindert sowohl die etwaige Konzentrations-, wie die chemische Polarisation der Kupferabscheidung, da aber die zu vermeidende anodische Kuprosulfatbildung (s. S. 598) durch Temperaturerhöhung begünstigt wird, so erfolgt die Raffination am zweckmäßigsten bei einer Temperatur von nur 40 bis 50°.[4]) Durch die Raffination wenig verunreinigter Anoden läßt sich hochreines Kupfer erzeugen, aber auch die Verwendung von nur 80% Kupfer enthaltenden[5]) liefert reines Metall.

Die Theorie der Kupferraffination ist in vielen Punkten mit der des Kupfercoulometers (s. S. 485) identisch, in der ersteren spielt jedoch nicht nur die Strom-, sondern auch die Energieausbeute eine wichtige Rolle; um eine solche in möglichst hohem Maße zu erzielen, sucht man Konzentrations- und chemische Polarisation durch kräftiges Rühren und Erwärmen zu erniedrigen und geht mit den Zusätzen von Gelatine und dergleichen, die ein Kompakterwerden des Niederschlages bezwecken, doch gleichzeitig das Kathodenpotential erhöhen, sparsam um.

Die elektrolytische Kupferabscheidung aus einer Kupfervitriollösung ist zuerst Ritter[6]) gelungen.

---

[1]) Vgl. die Ausführungen über technische Kupferraffination im Bd. V dieses Handbuchs, ferner J. Billiter, Elektrometallurgie wässeriger Lösungen, Halle 1909; P. Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Bd. 2, Braunschweig 1916; T. Ulke, Die elektrolytische Raffination des Kupfers, Halle 1904; F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 446.

[2]) R. Göbel, Diss. Dresden 1912.

[3]) C. Spent, Diss. Dresden 1910.

[4]) F. J. Schwab und J. Baum, Journ. Phys. Chem. 7. 493. 1903.

[5]) Vgl. E. Pfann, Österr. Chem. Ztg. Nr. 2, 1919.

[6]) Ritter, Beiträge zur näheren Kenntnis des Galvanismus I, S. 111, 1800; Gruichshank, Gilb. Ann. 6. 360. 1800.



Auch Kupferchlorürlösungen werden zuweilen, meistens bei Anwendung von Kohlenanoden, elektrolysiert.[1]) In alkalischer Lösung wird eine Kupferanode völlig passiv; an Kupferanoden wurde sowohl Zerstäubung als Ventilwirkung wahrgenommen.[2])

Bei der Kupferraffination wird das Kupfer in dichter, jedoch nicht in glatter Form gewonnen; ist ein ganz glatter Kupferniederschlag erwünscht, so elektrolysiert man eine 200 g $CuSO_4$ und 3 g H_2SO_4 im Liter enthaltende Lösung bei 25°, ohne zu rühren mit einer Stromdichte von 10 Milliamp./qcm oder aber mit stärkerer Belastung und entsprechender Rührung.[3])

Die Zersetzungsspannungskurve von Kupfersalzlösungen weist zwei Knickpunkte auf.[4])

Die Stromdichtepotentialkurven der Kupferabscheidung aus einer Kupfervitriollösung verlaufen mäßig gekrümmt. Das Potential der mit 1,4 Milliamp. belasteten Kathode ist bei 0° um 162 Millivolt, bei 60° um 78 Millivolt negativer als das Ruhepotential.[5]) Stark gekrümmt verlaufen die Stromdichtepotentialkurven bei der Abscheidung aus einer zyankalischen Lösung[6]), die das Salz K_2CuCy_3 enthält, bei Zimmertemperatur schneidet hier sogar die Kurve der Kupferabscheidung die des Kadmiums. Die Abscheidung des Kupfers aus einer Lösung des Salzes $KCuCy_2$ erfolgt dagegen nur wenig gehemmt.[7])

Das Kupferpotential zeigt sich von der Korngröße des Elektrolytkupfers abhängig.[8])

Zur Zerlegung im Schmelzfluß eignen sich nur das Kupferchlorür[9]) und Kupferchlorid[10]), aber auch die Zerlegung dieser Verbindungen ist mit vielfachen Störungen verbunden. Das Kupfer scheidet sich in feinen Blättchen ab und es bildet sich eine leitende Verbindung zwischen Kathode und Anode aus; das CuCl zersetzt sich ferner beim Erhitzen in Cu und $CuCl_2$.

Bei der Elektrolyse einer Kupferazetatlösung, die $^1/_3$% Gelatine enthält, erhält man bei Verwendung hoher Stromdichten einen blaßbraunen, schlüpfrigen Niederschlag, der in reiner Kupfersalzlösung eine schön glänzende blaue Farbe annimmt. Durch Variation der Versuchsbedingungen läßt sich so eine ganze Farbenskala erzeugen.[11])

Über die elektrolytische Darstellung von Messing vgl. die Monographie von R. Kremann, Die elektrolytische Darstellung von Legierungen, Braunschweig 1914, S. 50[12]) und die Zusammenstellung von C. W. Bennett[13]), in welcher

---

[1]) A. Coehn und O. Lenz, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 25. 1895; J. Egli, Ztschr. f. anorg. Chem. **30.** 18. 1903; vgl. F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 392. 1903.

[2]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 99. 1903; W. Pfanhauser, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 441. 1914.

[3]) E. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 507. 1903.

[4]) E. Bose, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 163. 1898; Coehn, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 614. 1901; M. E. Heiberg, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 137. 1903; E. Abel, ebenda S. 268.

[5]) R. Goebel, Diss. Dresden 1912, S. 55; vgl. auch Coffetti und Förster, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 736. 1904; C. Sprent, Diss. Dresden 1910; D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 860. 1912.

[6]) Le Blanc und Schick, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 636. 1903.

[7]) A. Höing, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 286. 1916.

[8]) Bennett und Brown, Journ. Phys. Chem. **17.** 373. 1913; vgl. auch A. Sieverts und W. Wippelmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **91.** 1. 1915 und **93.** 287. 1915.

[9]) Buff, Ann. d. Chem. **110.** 267. 1859; F. Quincke, Wied. Ann. **36.** 270. 1889.

[10]) R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **10.** 78. 1895; Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 318. 1895.

[11]) W. D. Bancroft und T. R. Briggs, Ber. VIII. Intern. Kongr. f. angew. Chem.; E. B. Splar, ebenda.

[12]) Ferner J. Livingstone R. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **22.** 93. 1900; H. Stockmeier, Galvanostegie und Galvanoplastik; G. Langbein, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge 1906.

[13]) C. W. Bennett, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **27.** 156. 1914.

zwanzig verschiedene Verfahren besprochen werden. Zur Darstellung von Bronzen werden ätzalkalische Cyanid-Sulfidbäder, sowie Oxalat-Cyanidbäder empfohlen.[1])

Elektroanalytische Methoden eignen sich besonders gut zur quantitativen Kupferbestimmung. Am bequemsten ist das Arbeiten in schwefelsaurer Lösung, man kann hier an die Elektroden unmittelbar einen Bleisammler anschließen; die Fällung, wobei womöglich eine Drahtnetzelektrode verwendet wird, erfolgt über Nacht oder, wenn die Lösung auf 70° erwärmt wird, bereits in $1^1/_2$ Stunden.[2]) Kleine Mengen von Salpetersäure stören die Bestimmung nicht, dagegen müssen Fluorionen[3]) vermieden werden. Ist viel Salpetersäure anwesend — eine häufig gebrauchte, doch weniger empfehlenswerte Methode benützt einen salpetersäurehaltigen Elektrolyten[4]) — so muß, um die lösende Wirkung der Salpetersäure auszuschließen, während des Stromdurchganges der Elektrolyt abgehebert und durch reines Wasser ersetzt werden; erst dann kann der Strom unterbrochen und das niedergeschlagene und getrocknete Kupfer der Wägung zugeführt werden.

Ein Bleisammler genügt, um das Kupfer auch aus ammoniakalischer Lösung zu fällen[5]); diese Methode hat den Vorteil, die Trennung des Kupfers vom Arsen zu ermöglichen[6]), wenn nur das Arsen in fünfwertiger Form vorliegt, wogegen die Anwendbarkeit der obigen Methoden die Abwesenheit von Pt, Au, Hg, Bi, As und Sb voraussetzt.

Zur Trennung des Kupfers vom Wismut ist das Arbeiten in weinsaurer Lösung empfohlen worden[7]), für die von Silber das in zyankalischer Lösung.[8]) Die aus essigsaurem Elektrolyten erhaltenen Niederschläge fallen leicht zu hoch aus.[9])

Die Schnellfällung des Kupfers gelingt sowohl aus schwefelsaurer wie aus salpetersaurer Lösung in der Kälte in etwa 15, bei höherer Temperatur in 6 Minuten.[10])

Die erste elektrolytische Bestimmung aus schwefelsaurer Lösung hat Gibbs im Jahre 1864, aus salpetersaurer Lösung Luckow im Jahre 1869 ausgeführt.

B) Silber.

Aus salpetersaurer Lösung scheidet sich das Silber, wenn nur die Stromdichte nicht ganz gering und Gelatinezusatz das Kompaktwerden nicht fördert[11]), in lockeren Nadeln aus. Zur Raffination, wobei es auf einen kompakten Niederschlag weniger ankommt, wird fast stets die salpetersaure Lösung elektrolysiert.[12]) Will man einen glatten dichten Silberniederschlag erzeugen[13]), so zerlegt man eine an Zyankali 1-molare, an Zyansilber $^1/_2$-molare Lösung mit einer Stromdichte von etwa 3 Milliamp./qcm. Die Abscheidung gelingt bei Luftabschluß mit theoretischer Stromausbeute, andernfalls, da der Luftsauerstoff auf die Wasser-

---

[1]) W. D. Treadwell und E. Beckh, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 374. 1915; vgl. auch R. Kremann, D.R.P. 267718; E. B. Curry, Journ. Phys. Chem. **10.** 515. 1906.

[2]) F. Foerster, Ztschr. f. angew. Chem. **19.** 1890. 1906; Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **39.** 3029. 1906.

[3]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 79. 1908.

[4]) Classen, Quantitative Elektroanalyse, S. 117.

[5]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 409; F. Oettel, Chem. Ztg. **18.** 879. 1894.

[6]) C. P. Drossbach, Chem. Ztg. **16.** 819. 1892; H. Freudenberg, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 97. 1893; S. C. Schmucker, Ztschr. f. anorg. Chem. **5.** 199. 1893.

[7]) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **91.** 373. 1907.

[8]) A. Fischer, Ztschr. f. angew. Chem. **20.** 136. 1907.

[9]) H. J. S. Sand, a. a. O.

[10]) A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 106.

[11]) D. K. Tuttle, Elektrochem. and Metallurg. Ind. **4.** 306. 1906; R. L. Whithead, ebenda **6.** 409. 1908.

[12]) F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 349. 1903; F. D. Easterbrooks, Elektrochem. and Metallurg. Ind. **3.** 374. 1905; **6.** 277. 1908; vgl. auch L. Rostosky, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 15. 1905; R. L. Whithead, Elektrochem. and Metallurg. Ind. **6.** 355. 1908.

[13]) F. C. Frary, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23.** 62. 1913.

stoffentwicklung depolarisierend wirkt, ist die Ausbeute geringer.[1]) Bei hoher Stromdichte und kleinem Zyankaligehalt kann es zur Wasserstoffentwicklung und zur Abscheidung pulverigen Silbers kommen.

An unlöslichen Anoden scheiden sich aus saurer Lösung Superoxyde des Silbers aus, bestehend aus einer Mischung von Ag_2O_3, AgO und des im Elektrolyten vorhandenen Silbersalzes[2]); aus Silbernitratlösung scheidet sich ein Gemenge von etwa je einem Molekül $AgNO_3$ und je zwei Molekülen Ag_3O_4 aus.[3]) Bei anodischer Polarisation in alkalischer Lösung geht das Silber zuerst in Ag_2O über[4]), das sich dann zu Ag_2O_2 oxydiert.

Die Zersetzungsspannungskurve der Silbernitratlösung weist nur einen Knickpunkt auf.[5])

Die Stromdichtepotentialkurve der Silberabscheidung aus zyankalischer Lösung verläuft bei Zimmertemperatur nur wenig gekrümmt und bei 60° bereits so gut wie unverzögert.[6])

Die Elektrolyse geschmolzener, sowie auch fester[7]) — im erwärmten Zustand recht gut leitender — Silberhalogenide erfolgt mit theoretischer Stromausbeute. Das Silber scheidet sich in Dendriten aus, die rasch zur Anode hinüberwachsen und dadurch der Elektrolyse ein baldiges Ende bereiten. Arbeitet man oberhalb des Schmelzpunktes des Silbers, so läßt sich dieser Übelstand beseitigen; bei dieser hohen Temperatur reagiert aber das als Tiegelmaterial dienende Porzellan mit der Schmelze.[8]) Die zuerst von N. W. FISCHER[9]) ausgeführte Chlorsilberzerlegung wurde schon von FARADAY[10]) ausführlich untersucht, der auch Silberoxyd und Schwefelsilber[11]) elektrolysierte.

Ein geschmolzenes Gemenge von $AgNO_3$[12]) und KNO_3 diente zum Nachweis der Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes bei der Schmelzflußelektrolyse.[13])

Es liegen Untersuchungen über die Zersetzungsspannung geschmolzener Silberhalogenide vor.[14])

Die elektroanalytische Bestimmung des Silbers erfolgt aus salpetersaurer, schwefelsaurer oder zyankalischer Lösung. Die Bedingung der Fällung aus salpetersaurer Lösung[15]) ist die, daß man die Badspannung nicht über 1,38 Volt steigen läßt, da sonst Schwammbildung eintritt. Die Anwesenheit von etwas Alkohol ver-

---

[1]) P. FARUP, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 569. 1902; A. BRUNNER, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 569. 1902; A. BRUNNER, Diss. Zürich 1907; G. LANGBEIN, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 979. 1903; vgl. auch V. KOHLSCHÜTTER, **19.** 181. 1913.

[2]) R. LUTHER und F. POKORNY, Ztschr. f. anorg. Chem. **57.** 290. 1908; M. BOSE, Ztschr. f. anorg. Chem. **44.** 237. 1905; G. COFFETTI, Atti d. R. Inst. Ven. **62.** 2. 765. 1903; KUZMA und BALWOSKY, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 196. 1908.

[3]) E. MULDER und J. HERINGA, Rec. Chim. Pays.-Bas. **15.** 1. 1895; O. SULC, Ztschr. f. anorg. Chem. **12.** 89. 180; **24.** 305; S. TANATER, ebenda **28.** 321. 1901; E. R. WATSON, Journ. Chem. Soc. **21.** 297. 1905.

[4]) A. COEHN und Y. OSOKA, Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 86. 1903; R. LUTHER und F. POKORNY, a. a. O.; KUZMA, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **40.** 3362. 1907; FR. JIRSA, Ztschr. f. Elektrochem. **25.** 146. 1919; vgl. auch NEIDINGER, Ding. Journ. **148.** 360. 1858; RUNDSPADEN, Ann. d. Chem. u. Pharm. **151.** 306. 1840.

[5]) M. E. HEIBERG, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 137. 1903. Über die Polarisation bei der anodischen Betätigung von Silber-Gold-Legierungen vgl. G. TAMMANN, Götting. Ber. 1917, S. 345.

[6]) LE BLANC und SCHICK, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 213. 1903.

[7]) C. BRUNI und C. SCARPA, Rend. della R. Accad d. Lincei **22.** 439. 1913. — C. TUBANDT und E. LORENZ, Ztschr. f. phys. Chem. **7.** 534. 1914.

[8]) R. LORENZ, Ztschr. f. anorg. Chem. **10.** 78. 1895; O. H. WEBER, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 311. 1899.

[9]) N. W. FISCHER, Verh. d. schles. Ges. f. Vaterl. Kultur 1812.

[10]) FARADAY, Pogg. Ann. **33.** 481. 1834.

[11]) W. HITTORF, Pogg. Ann. **84.** 1. 1852.

[12]) DANIELL und MILLER, Pogg. Ann. **64.** 18. 1845.

[13]) T. W. RICHARDS, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 621. 1903.

[14]) GARRARD, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 273. 1900.

[15]) F. W. KÜSTER und H. v. STEINWEHR, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 451. 1898.

hindert die etwaige Silbersuperoxydbildung. Der Niederschlag muß, wie stets beim Arbeiten in salpetersaurer Lösung, ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden.

Bequemer ist das Arbeiten in schwefelsaurer Lösung.[1]) Man legt einen Edison-akkumulator an und bestimmt, ohne zu rühren, 0,1 g Silber in kaum einer Stunde.

Liegen Silberhalogenide vor, so löst man sie in Zyankalium auf und elektrolysiert das komplexe Kaliumsilberzyanid; aus dieser Lösung ist auch die Trennung des Silbers vom Kupfer möglich, wenn man die Badspannung nicht über 2,5 Volt steigen läßt.[2])

Die Schnellfällung des Silbers aus den genannten[3]), ferner aus ammoniakalischer[4]) oder essigsaurer[5]) Lösung nimmt kaum 7—8 Minuten in Anspruch.

Quecksilber.

Quecksilber depolarisiert[6]) die Abscheidung der meisten Metalle, und so scheiden sich bei der Gegenwart fremder Salze im Elektrolyten bei der Elektrolyse von Quecksilberverbindungen leicht Amalgame ab. Noch einfacher gestaltet sich meistens die elektrolytische Amalgamgewinnung durch Abscheidung des betreffenden Metalles an einer Quecksilberkathode.[7]) Die Abscheidung von Quecksilber aus einer sauren Merkurinitratlösung erfolgt ungehemmt.[8])

Die geschmolzenen Quecksilberhalogenide leiten den Strom derart schlecht, daß sie sich elektrolytisch kaum zersetzen lassen.[9])

Bei der Elektrolyse von in flüssigem Ammoniak gelöstem $(HgCH_3)Cl$ scheidet sich an der Kathode das metallisch glänzende Radikal $Hg(CH_3)$ aus.[10])

Quecksilber wird elektroanalytisch meistens aus salpetersaurer[11]), schwefelsaurer[12]) oder zyankalischer Lösung[13]) abgeschieden. Im ersten Falle wirkt die Anwesenheit größerer Mengen von Chloriden schädlich; als Kathode benützt man eine mattierte oder besser versilberte Platinschale, eine Netzelektrode oder eventuell Quecksilber. Zur Schnellfällung eignen sich die zwei zuerst genannten Methoden; sie läßt sich aus salpetersaurer Lösung in etwa 5 Minuten ausführen.[14])

Die Bestimmung aus Schwefelnatriumlösung[15]), Ammoniaklösung[16]), besonders die aus Ammoniumoxalatlösung[17]) wird gleichfalls empfohlen.

---

[1]) O. Brunck, Ztschr. f. angew. Chem. **24.** 1993. 1911.

[2]) E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, 4. Aufl., S. 108.

[3]) J. Langness, Journ. Amer. Soc. **29.** 459. 1907; H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **22.** 43. 1906 und **9.** 373. 1907.

[4]) Krutwig, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **15.** 1267. 1882; A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 114.

[5]) Sand, a. a. O.

[6]) Coehn und Danneberg, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 609. 1901.

[7]) Vgl. Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, II, 2, S. 578; E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, 4. Aufl., S. 28. Bereits Seebeck, Gilb. Ann. **28.** 367. 1808, hat elektrolytisch Amalgame erzeugt; vgl. auch Davy, Gilb. Ann. **30.** 369 und **31.** 113. 1808; Grove, Phil. Mag. **18.** 548 und **19.** 97. 1841.

[8]) M. Le Blanc, Abh. d. Bunsen-Ges. **3.** 1910.

[9]) Faraday, Pogg. Ann. **33.** 481. 1834; Hittorf, Pogg. Ann. **106.** 571. 1859; W. Buff, Ann. d. Chem. **110.** 267. 1859; Bleekrode, Wied. Ann. **3.** 161. 1878; W. Hanyre, Jahresber. f. Chem. 1888, S. 388.

[10]) Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **35.** 1732. 1913.

[11]) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 145; Borelli, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 889. 1906.

[12]) E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, S. 89.

[13]) A. Fischer, Chem. Ztg. **31.** 25. 1907.

[14]) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 896. 1903; A. Fischer und Boddaert, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 945. 1904; R. O. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27.** 1270. 1905; H. J. Sand, Journ. Chem. Soc. **91.** 373. 1907.

[15]) E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, S. 89.

[16]) Sand, a. a. O.

[17]) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 74; A. Fischer, Chem. Ztg. **31.** 25. 1907.



70. Die Erdmetalle.

A) Aluminium.

Aus gesättigter Aluminiumchloridlösung scheidet sich an einer sehr rasch rotierenden Messingkathode eine ganz geringe Aluminiummenge ab[1]), auch aus der Lösung von Aluminiumbromid in Äthylbromid wurde Aluminium abgeschieden[2]), praktisch wird man jedoch zur Aluminiumdarstellung stets zur Schmelzflußelektrolyse greifen.

Als Elektrolyt dient ein Gemisch aus künstlichem Kryolith, Tonerde und Aluminiumfluorid, das im Lichtbogen eingeschmolzen wird, als Trog und gleichzeitig als Kathode dient ein ausgehöhlter Kohleblock, die Kohlenanode ist in vertikaler Richtung verstellbar. Zur Elektrolyse sind 7—10 Volt erforderlich, die kathodische Stromdichte beträgt 5 Amp./qcm, die Stromausbeute bis zu 50%[3]); bei Verwendung eines gekühlten Kupferofens wird eine Ausbeute von 60—70% erzielt, der Spannungsverbrauch ist hier, wo durch die Kühlung viel Wärme verloren geht, der doppelte.[4]) Es sind auch andere Elektrolyte, wie z. B. ein Gemenge von Kryolith und Kochsalz, das schon bei 1400° schmelzende Gemisch von Al_2O_3 und CaO, die Schwefelverbindung des Aluminiums, eine geschmolzene Lösung von Al_2S_3 im Kryolith usw. vorgeschlagen worden.[5]) Zur Darstellung des Aluminiums im Laboratorium wird die Verwendung von 80% Kryolith, 10% Tonerde und 10% Kochsalz, event. von 90% Kryolith und 10% Tonerde, empfohlen. Mit 6 Volt und 2 Amp./qcm erhält man eine Ausbeute von 70%.[6])

Bunsen[7]) und St. Claire-Deville[8]) haben zuerst Aluminium elektrolytisch dargestellt, wobei als Elektrolyt das Doppelsalz $AlCl_3NaCl$ diente. Der elektrolytischen Aluminiumerzeugung kommt eine sehr große technische Bedeutung zu.[9])

Die Zersetzungsspannung des Aluminiumbromids in Äthylbromid ist ermittelt worden.[10])

Unterwirft man das Aluminiumoxalat in der Lösung eines Überschusses von Ammoniumoxalat der Einwirkung des Stromes, so wird in dem Maße, wie das Ammoniumoxalat in Karbonat umgesetzt wird, das Aluminium in Form von Hydroxyd aus der Lösung ausgeschieden und nach dem Glühen als Al_2O_3 gewogen.[11]) Dieses Verhalten des Aluminiums wird nur zur Trennung benutzt.

---

[1]) S. A. Tucker und E. G. Thomssen, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **15.** 497. 1909. Über die Abscheidung von Aluminium durch Wechselstromelektrolyse aus einer Aluminiumsulfitlösung siehe Coehn, Diss. Erlangen 1888.

[2]) Plotnikow, Journ. f. phys. Chem. **8.** 548. 1905.

[3]) Haber und Geipert, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 1, 26 und 607. 1902.

[4]) Muthmann, Hofer und Weiss, Ann. d. Chem. **320.** 231. 1902.

[5]) Vgl. J. Beckmann, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **19.** 171. 1911; Minet, Die Gewinnung des Aluminiums, Halle 1902; Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., 1905; Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Bd. II, Braunschweig 1916.

[6]) B. Neumann und H. Olsen, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 230. 1910; vgl. auch F. Bock, Ztschr. f. angew. Chem. **22.** 1309. 1909; H. K. Richards, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **19.** 159. 1911.

[7]) Bunsen, Pogg. Ann. **92.** 648. 1854.

[8]) St. Claire-Deville, C. R. **39.** 771. 1854.

[9]) Vgl. die Ausführungen über die Elektrometallurgie des Aluminiums im Bd. V dieses Handbuchs, ferner F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 402. 1903; P. Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Bd. 2, Braunschweig 1916.

[10]) Patten, Journ. f. phys. Chem. **8.** 483. 1905.

[11]) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

B) Gallium.

Gallium wird aus Lösungen seiner Salze bei Anwesenheit von überschüssigem Alkalihydroxyd abgeschieden.[1]) Auch das geschmolzene $GaCl_2$ sowie $GaCl_3$ kann elektrolytisch zerlegt werden.[2])

Aus Gemischen von Indium und Gallium läßt sich durch genaue Regulierung der Wasserstoffionenkonzentration und der Stromdichte das gesamte Indium mit nur wenig Gallium abscheiden und dann das meiste Gallium in schwachsaurer Lösung, ohne Auftreten einer größeren Menge Zink, abtrennen.[3])

C) Indium.

Blanke Überzüge des Metalles können leicht durch Elektrolyse des Chlorids. Nitrats usw. erzeugt werden[4]); aus pyridinhaltiger Lösung scheidet sich das Iridum als glänzend weißer Niederschlag ab.

Es ist versucht worden, das geschmolzene $InCl_2$ zu zerlegen.[5])

Zur elektroanalytischen Bestimmung wird die Schnellfällung aus ameisensaurer Lösung empfohlen, die so genau ausfällt, daß sie zur Bestimmung des Atomgewichts des Indiums dienen konnte.[6])

D) Thallium.

Thallium wird am einfachsten durch Elektrolyse seiner Suflatlösung gewonnen. die in schwach saurer Lösung ausgeführt wird, um die Hydrolyse des anodisch entstehenden Thallisulfats zu verhindern. Die Abscheidung wird durch die hohe Überspannung des Wasserstoffs am Thallium erleichtert. Thallium scheidet sich ähnlich wie Blei in großen, glänzenden Nadeln aus, deren Hinüberwachsen zur Anode durch Anbringung eines Rührwerks verhindert wird.[7])

Aus der extremverdünnten sauren Lösung von Thalliumsalzen, die im Falle radioaktiver Thalliumisotropie vorliegen, läßt sich ein merklicher Bruchteil des Thalliums kathodisch abscheiden.[8])

Thallichlorid schmilzt nicht unzersetzt, so konnte nur das ziemlich schlecht leitende geschmolzene Thallochlorid elektrolysiert werden.[9])

Im Gegensatz zum Indium oxydiert sich das Thallium an der Luft sehr schnell und kann daher im metallischen Zustande nicht genau gewogen werden; man scheidet daher das Thallium aus einer schwach schwefelsauren Lösung von Thallosulfat anodisch bei 50^0 als Tl_2O_3 ab.[10]) Es läßt sich ferner das Thallium aus Ammoniumoxalatlösung unter Luftabschluß als Metall fällen und das Volumen des Wasserstoffs bestimmen, welches beim Auflösen des Metalls in Salzsäure entwickelt wird.[11])

---

[1]) Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch, C. R. **86**. 475. 1878; Schucht, Berg- und Hüttenm. Ztg. **39**. 121; Chem. News **41**. 280. 1880; Ehrlich, Chem. Ztg. **9**. 78. 1885; Kunert. Chem. Ztg. **9**. 1826. 1885; H. S. Uhler und P. E. Browning, Amer. Journ. of Science (4) **42**. 389. 1916; H. C. Fogg und C. James, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 947. 1919; T. W. Richards. W. M. Craig und J. Sameshium, ebenda **41**. 132. 1919.

[2]) W. Hampe, Jahresb. f. Chem. 1888, I, S. 388

[3]) T. W. Richards und S. Boyer, Proc. Nat. Acad. Sc. Washington **4**. 388. 1918; Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 133. 1919; vgl. auch L. M Dennis und J. A. Bridgman, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**. 1531. 1918.

[4]) A. Thiel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37** 175. 1904

[5]) W. Hampe, a. a. O.; vgl. auch Schucht. Berg- und Hüttenm. Ztg. **39**. 121. 1880.

[6]) L. M. Dennis und W. C. Geer, Ber. d Dtsch. chem. Ges. **37**. 761. 1904.

[7]) F. Foerster, Ztschr. f. anorg. Chem. **15**. 71 1 97; G. Zerbes, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 619. 1912.

[8]) F. v. Lerch und E. v. Wartburg, Wien. Ber. **118**. 1577. 1909.

[9]) W. Hampe, Jahresb. f. Chem. 1888, I, S. 388.

[10]) G. Neumann, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **21**. 356. 1888; vgl. auch Schucht, Ztschr. f. anorg. Chem. **22**. 241. 490; Heiberg, Ztschr. f anorg. Chem. **35**. 346. 1903; M. Bose, ebenda **44**. 237. 1905.

[11]) G. Neumann, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **21**. 356. 1888.

71. Die seltenen Erden.

Die Elektrolyse saurer Lösungen der Salze seltener Erden liefert kathodisch ausschließlich Wasserstoff; versucht man neutrale Lösungen zu zerlegen, so wird die Kathodenumgebung sofort alkalisch und es fallen Hydroxyde aus, mitunter in einer an der Kathode in dünner Schicht festhaftenden Form.

Die Elektrolyse der in nicht wässerigen Lösungsmitteln gelösten Verbindungen seltener Erden, die manches Interesse beansprucht, ist künftigen Untersuchungen vorbehalten.

Die Darstellung der seltenen Erdmetalle gelingt durch Schmelzflußelektrolyse. So liefert die Elektrolyse von reinem, sorgfältig entwässertem Cerchlorid[1]) mit hoher Stromdichte Cer mit einer Ausbeute von 59% und es kann auch ein Gemisch von Cerfluorid und Ceroxyd[2]) mit Erfolg zerlegt werden. Die Elektrolyse eines Gemisches von Cerchlorid und Alkalichlorid liefert 98%iges Metall mit 42%iger Stromausbeute.[3])

Nach derselben Methode, doch mit geringerer Stromdichte, wird Lanthan[4]), ferner Neodym[5]), Praseodym und Samarium gewonnen. Es liegen ferner Angaben über die Elektrolyse geschmolzener Yttrium-[6]), Titan-[7]), Zirkonium-[8]) und Thoriumsalze[9]) vor.

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von $ThCl_4$ und KCl wirkt der Angriff der Schmelze auf den Porzellantiegel störend[10]), man setzt deshalb das $ThCl_4$ erst kurz vor der Elektrolyse der KCl, NaCl-Schmelze zu. Das Thorium scheidet sich als Metallbaum aus und enthält stets etwa 10% Oxyd.[11])

Die Zerlegung geschmolzener seltener Erden ist zuerst Bunsen, Hillebrand und Norton[12]) gelungen, nachdem bereits Ullik[13]) unreines Cerium dargestellt hatte. Durch die Elektrolyse einer Lösung von Yttriumerden in geschmolzenem Kryolith, sowie des geschmolzenen Yttriumerdchlorids wurde Yttriummischmetall gewonnen.[14])

Einer besonderen Erwähnung bedarf die Leichtigkeit, mit welcher die Salze des vierwertigen Titans elektrolytisch zu denen des dreiwertigen reduziert werden[15]) und daß die Titanverbindungen infolge dieser Eigenschaft als Reduktionsvermittler bei sonst schwer verlaufenden Reduktionen verwendet werden.[16])

Durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Cäsiumsulfat wird ein schwer löslicher Cäsiumtitanalaun in violetten Kristallen erhalten.[17])

---

[1]) Muthmann und Weiss, Ann. Chem. **331**. 27. 1904; H. Arnold, Ztschr. f. Elektrochem. **24**. 137. 1918.

[2]) Muthmann und Scheidemantel, ebenda **335**. 116. 1907; vgl. auch Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 167.

[3]) A. Hirsch, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **19**. 159. 1911.

[4]) Muthmann und Kraft, Ann. d. Chem. **325**. 261. 1902.

[5]) Muthmann und Weiss, Ann. d. Chem. **331**. 22. 1904.

[6]) W. Hampe, Jahresber. d. Chem. 1888, 1. Teil, S. 388.

[7]) W. Hampe, ebenda.

[8]) Davy, Gilb. Ann. **32**. 386. 1809; E. Wedekind, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 630 1903.

[9]) W. Hampe, a. a. O.

[10]) H. Moisson und O. Hönigschmid, Monatsh. f. Chem. **27**. 685. 1906.

[11]) H. v. Wartenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 866. 1909.

[12]) Bunsen, Hillebrand und Norton, Pogg. Ann. **155**. 633. 1875; **156**. 466. 1875.

[13]) Ullik, Wien. Ber. **52**. 115. 1864.

[14]) J. F. G. Hicks, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**. 1619. 1918.

[15]) A. Piccini, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**. 355. 1898; E. Polidori, ebenda **19**. 306. 1899; A. Stähler und A. Wirthwein, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4405. 1904 und **38**. 2619. 1905; B. Diethelm und F. Foerster, Ztschr. f. phys. Chem. **62**. 129. 1908.

[16]) F. Fichler und W. Bernouilli, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 310. 1907; H. Hofer und F. Jacob, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **41**. 3187. 1908.

[17]) Ch. E. Wait, Amer. Chem. Journ. **18**. 402. 1896.

Bei der Elektrolyse einer 30%igen Titantetrachloridlösung und Behandeln der erhaltenen Lösung mit Salzsäuregas wird ein violettes Hexahydrat des Titantrichlorids gewonnen.[1])

Die fraktionierte Elektrolyse einer Lösung der Chloride der Yttererden ergibt eine schnelle Ansammlung der gefärbten Erden in der ersten und des Yttriums in der letzten Fraktion.[2])

Für die Zersetzungsspannung der wässerigen Lösungen der Nitrate wurden folgende Werte gefunden[3]):

Thoriumnitrat	1,87 Volt
Neodymnitrat	2,03 ,,
Lanthannitrat	2,05 ,,
Ceronitrat	2,18 ,,

72. Die Zinngruppe.

A) Zinn.

Zinn ist eines der wenigen Elemente, die sich ausschließlich aus der Lösung ihrer Komplexsalze in dichter Form abscheiden lassen. Das aus alkalischer Lösung abgeschiedene Zinn ist meistens locker und kristallin, das aus saurer Lösung niedergeschlagene hat wieder die Neigung, zur Anode hinüberzuwachsen.[4]) Es läßt sich jedoch Zinn aus einer 10% Na_2S und etwas Schwefel enthaltenden Lösung bei 90° und einer Stromdichte von 0,005 Amp./qcm in dicken Platten und sehr reinem Zustande gewinnen, auch wenn die Anode nur kaum 90% Sn enthält.[5]) Man erhält so ganz dichte, an einer Zinnkathode fest haftende Niederschläge.

Aus einer alkalischen Stanno-Stannilösung, die von der Anode nur Stannat geliefert bekommt, verschwindet zunächst alle Stannoverbindung unter Abscheidung von Zinn und alsdann wird das Metall, scheinbar unmittelbar, ohne Auftreten merklicher Stannitmengen, weiter aus dem Stannat vom Strome abgeschieden.[6]) Der Vorgang $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus = Sn^{\cdot\cdot}$ verläuft stark verzögert, während das für die Entladung $Sn^{\cdot\cdot} + 2\ominus = Sn$ weniger gilt[7]), obzwar auch die Abscheidung des Zinns aus seinen Sulfosalzen merklichen Hemmungen unterliegt.[8])

Anodisch werden in Natronlauge die zweiwertigen Ionen leichter entsendet als die vierwertigen, sobald jedoch die Anode, wenn auch nur wenig, passiv wird, kommt es auch zur Entsendung von Stanniionen. Häufig wird an Zinnanoden ebenso in Natronlauge wie in Natriumsulfidlösung mechanische Passivität beobachtet.[9]) Die hohe Temperatur und geringe Stromdichte, bei der die günstige Zinnabscheidung gelingt, bezweckt in erster Linie das Vermindern der erwähnten Hemmungen.

Während Zinntetrachlorid nicht leitet, kann Zinn durch Elektrolyse des geschmolzenen Zinnchlorürs gewonnen werden. Trennt man die Elektrodenräume, so läßt sich eine Ausbeute bis zu 98% erreichen.[10])

---

1) Polidori, Ztschr. f. anorg. Chem. **19.** 306. 1899.

2) L. M. Dennis und P. A. van der Meulen, Ztschr. f. anorg. Chem. **93.** 347. 1915.

3) L. M. Dennis und P. A. van der Meulen, a. a. O.

4) Vgl. E. F. Kern, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23.** 193. 1913.

5) B. Neumann, D.R.P. 198289, 1905; O. Steiner, Österr. Chem. Ztg. **10.** 207. 1907; Mennicke, Die Metallurgie des Zinns, Halle 1910.

6) E. Näf, Diss. Dresden 1911.

7) F. Foerster und J. Yamasaki, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 361. 1911; J. Wolf, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 236. 1909.

8) F. Foerster und M. Dolch, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 599. 1910; W. D. Treadwell und E. Beckh, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 378. 1915.

9) F. Foerster und M. Dolch, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 599. 1910.

10) A. Helfenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 255. 1900; vgl. auch Faraday, Pogg. Ann. **33.** 306, 433 und 481. 1834.

Aus der Lösung seines Chlorürs in Formamid (14,3% Sn) läßt sich das Zinn sehr gut abscheiden.[1])

Die elektroanalytische Bestimmung des Zinns erfolgt aus einer Lösung von Ammoniumzinnoxalat oder Ammoniumsulfostannat.[2]) Das Metall wird auf eine verkupferte Platinkathode oder als Amalgam niedergeschlagen.

B) Blei.

Aus Lösungen seiner gewöhnlichen Salze scheidet sich das Blei in Nadeln und Blättern aus, die rasch zur Anode hinüberzuwachsen bestrebt sind[3]); nur unter ganz besonderen Bedingungen, wie Anwendung einer geringen Stromdichte, gelingt es, aus Nitratlösung[4]), besser aus der von Azetat oder Chlorid, Blei in dichter Form abzuscheiden. Will man Blei in größeren Mengen in kompakter Form zur Abscheidung bringen, so elektrolysiert man eine Lösung von Bleisilikofluorid — etwa 0,3 Mol. PbSiF und 0,8 Mol. H_2SiF_6 enthaltend —, womöglich mit Zusatz von etwa 0,01% Gelatine.[5]) Auch aus überchlorsaurer Lösung wird Blei in kompakter Form niedergeschlagen, man benützt eine an $Pb(ClO_4)_2$ etwa 0,24-molare und an $HClO_4$ 0,5-molare Lösung.[6])

Zu Reduktionszwecken werden Bleikathoden mit schwammiger Oberfläche erzeugt.[7])

Während eine Bleianode in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung ausschließlich zweiwertige Bleiionen entsendet[8]) und auch z. B. in Nitrat-, Perchlorat- oder Alkalilösung[9]) sich glatt anodisch löst, überzieht sie sich in einem schwefelsauren oder sulfathaltigen Elektrolyten mit einer gut haftenden, metallisch leitenden Schicht von Bleisuperoxyd (s. S. 531). Bleisuperoxyd entsteht ferner bei der Elektrolyse von Bleisalzen an unlöslichen Anoden. An diesen entstehen Plumbisalze[10]), die durch Hydrolyse Bleisuperoxyd[11]) abscheiden, das die Anode festhaftend überzieht

Auflösung und Abscheidung von Blei, wenn als Elektrolyt eine saure Bleinitratlösung dient, erfolgt ungehemmt[12]) und auch die Stromdichtepotentialkurve der Bleiabscheidung aus bleikieselfluorwasserstoffsaurer Lösung[13]) verläuft nahezu streng gerade im Gegensatz zu der die Abscheidung aus Azetatlösung[14]) anzeigenden.

---

[1]) H. Röhler, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 419. 1910.

[2]) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, Berlin 1908, S. 154; vgl. auch A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden; H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **93.** 1572. 1908; Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 238. 1909; A. Inhelder, Diss. Zürich 1911. Über die Trennung des Zinns von Wolfram siehe W. D. Treadwell, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 381. 1913.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung von F. C. Mathers, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23.** 153. 1913. Über den Einfluß von Kolloidzusätzen bei der Bleiabscheidung vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 431. 1913.

[4]) L. Glaser, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 365 und 381. 1900.

[5]) A. G. Betts, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 23 und 390. 1903; Bleiraffination durch Elektrolyse, Halle 1910; Elektrochem. Ind. **1.** 407. 1903; vgl. auch G. Leuchs, D.R.P. 38193, 1886; H. Senn, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 229. 1905.

[6]) Siemens und Halske, D.R.P. 223 668; Mathers, Amer. Pat. 713278; H. Freundlich und J. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 885. 1912.

[7]) J. Tafel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **33.** 2215. 1900; J. Tafel und K. Naumann, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 717. 1905; vgl. auch Bredig und Haber, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **31.** 274. 1899; Sack, Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 286. 1903.

[8]) K. Elbs und R. Nübling, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 781. 1903.

[9]) Elbs und Forssel, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 760. 1902.

[10]) K. Elbs und F. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 343. 1900; vgl. auch K. Elbs, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 512. 1902; **9.** 776. 1903; vgl. auch C. Luckow, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 482. 1897; M. Le Blanc und E. Bindschedler, ebenda **8.** 255. 1902; A. Isenburg, ebenda **9.** 275. 1903; G. Just, P. Askenasy und B. Mitrofanoff, ebenda **15.** 872. 1909; F. Fischer, ebenda **16.** 355. 1910; G. Schleicher, ebenda **17.** 554. 1911.

[11]) Wernicke, Pogg. Ann. **141.** 114. 1870; vgl. auch Beetz, ebenda **61.** 209. 1844.

[12]) M. Le Blanc, Abh. d. Bunsen-Ges. **3.** 1910.

[13]) L. Mair vgl. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 305.

[14]) D. Reichinstein, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 87. 1911.



Von allen Verbindungen ist das Verhalten des Chlorbleis bei der Schmelzflußelektrolyse am ausführlichsten untersucht. Bei Verwendung eingekapselter Elektroden oder von Mischungen des Bleihalogenids mit Alkalihalogeniden läßt sich Blei mit nahezu theoretischer Ausbeute abscheiden.[1])

Metallische Bleiniederschläge[2]) eignen sich nicht gut zur quantitativen Bleibestimmung, deshalb wird das Blei elektroanalytisch meistens als Superoxyd niedergeschlagen. Um eine gleichzeitige kathodische Bleiabscheidung zu verhindern, verwendet man am besten eine etwa 10 Volumprozent freie Salpetersäure enthaltende Lösung; da diese auf die kathodische Wasserstoffentladung depolarisierend wirkt, so kommt es zu keiner Bleiabscheidung. Das Arbeiten in konzentrierterer Salpetersäure, die größere Mengen an Plumbinitrat in Lösung hält. oder in Gegenwart von Phosphor- oder Arsensäure ist nicht statthaft[3]), auch die Gegenwart von Sb, Hg, Ag, Zn, Fe, Co, Al, Ca, K und Na beeinflußt das Ergebnis ungünstig, der Niederschlag fällt zu hoch aus.[4]) Die Schnellbestimmung des Bleis als Superoxyd gelingt in etwa 10 Minuten, die ohne Rührung, gleichfalls bei 60°, ausgeführte Abscheidung in ungefähr 3 Stunden.[5]) Unter Strom gewaschen wird der Niederschlag bei 230° getrocknet und gewogen. Gleichzeitig mit der anodischen Bleibestimmung kann eine kathodische Bestimmung von Kupfer erfolgen.

Bleiverbindungen, wie basisches Bleikarbonat oder Bleichromat, können bei Verwendung von Bleianoden erzeugt werden, wenn als Elektrolyt eine etwa 90% Natriumchlorat und 10% Alkalikarbonat bzw. Alkalichromat enthaltende Lösung dient.[6])

Plumbidihydrophosphat wird bei der Elektrolyse von phosphorsaurem Plumbisalz zwischen Bleielektroden gewonnen[7]). ähnlich kann man auch Plumbidichromat erzeugen.

73. Die Arsengruppe.

A) Arsen.

Bei der Elektrolyse einer sauren oder alkalischen Lösung von arseniger Säure entsteht an der Kathode Arsenwasserstoff.[8]) Aus einer konzentrierten sauren Lösung wird auf der Kathode nebst dem Arsenwasserstoff elementares Arsen in pulveriger Form abgeschieden.

Die schnelle und restlose Reduktion der Arsensäure zu Arsenwasserstoff gelingt nur beim Verwenden einer Quecksilberkathode.[9])

Verbindungen des Arsens eignen sich nicht zur schmelzflüssigen Elektrolyse.

Arsen kann zwar aus einer Lösung von arseniger Säure in rauchender HCl quantitativ niedergeschlagen werden[10]), dieses Verfahren ist jedoch sehr umständlich und wird nicht empfohlen.[11])

[1]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 158; R. Lorenz und F. Kaufler, Elektrochemie geschmolzener Salze, S. 81.

[2]) E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, 4. Aufl., S. 99.

[3]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 822. 1910.

[4]) G. Vortmann, Ann. d. Chem. **351.** 283. 1907; vgl. auch Milbauer und Setlik, Journ. f. Chem. **99.** 93. 1919.

[5]) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **91.** 373. 1907; Trans. Farad. Soc. **5.** 207. 1909; vgl. auch Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 896. 1903; A. Fischer und Boddaert, Ztschr f. Elektrochem. **10.** 945. 1904; R. O. Smith, Diss. Philadelphia 1905.

[6]) Luckow, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 482. 1897. Über das Anodenpotential bei deren Bildung vgl. G. Just, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 547. 1903.

[7]) K. Elbs und F. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 343. 1893; K. Elbs und Nübling, ebenda **9.** 776. 1903.

[8]) T. E. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **83.** 974. 1903; H. J. S. Sand und J. E. Hackford, ebenda **85.** 1018. 1904; S. R. Trotmann, Journ. Soc. Chem. Ind. **23.** 177. 1904; E. Covelli, Chem. Ztg. **33.** 1209. 1909; vgl. auch Lecoq, C. R. **150.** 700. 1910.

[9]) L. Ramberg, Lunds Universitets Arsskrift, N. F. Abt. 2, **14.** 1. 1918.

[10]) B. Neumann, Chem.-Ztg. **30.** 33. 1906.

[11]) Vgl. E. F. Smith, Quantitative Elektroanalyse, S. 177.



B) Antimon.

Antimon kann aus einer Lösung des sulfoantimonsauren Natriums in dichter Form abgeschieden werden.[1]) Auch aus einer rasch bewegten sauren Sulfatlösung scheidet sich bei 100° oder bei kleiner Stromdichte auch bei gewöhnlicher Temperatur dichtes metallglänzendes Antimon ab. Die Elektrolyse verläuft mit theoretischer Stromausbeute, sofern kein fünfwertiges Antimon in Lösung ist.[2])

Bei der Elektrolyse einer mehr als 10% $SbCl_3$ enthaltenden salzsauren Lösung wird das explosive Antimon erhalten.[3])

Antimon geht in Natriumchlorid-, in Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung bei anodischer Polarisierung praktisch dreiwertig in Lösung.[4])

Die Antimonverbindungen sind im geschmolzenen Zustande fast sämtlich so schlechte Leiter, daß keine Abscheidung von Antimon erzielt werden konnte.[5])

Die Stromdichtepotentialkurven der Antimonabscheidung verlaufen sehr stark gekrümmt.[6])

Die elektroanalytische Bestimmung des Antimons erfolgt aus der Sulfosalzlösung dieses Metalls.[7]) Da die anodisch entstehenden Polysulfide als starke Depolarisatoren die quantitative Abscheidung des Antimons an der Kathode verhindern, setzt man dem Elektrolyten Zyankalium zu[8]) und führt dadurch die Polysulfide in Alkalisulfid und Rhodanid über.

C) Wismut.

Aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung scheidet der Strom Wismut in kompakter Form aus.[9]) Diese Methode, wie auch die Elektrolyse einer salzsauren Lösung von Wismutchlorid[10]) kann zur Raffination unreiner Wismutanoden dienen.

Aus schwefelsaurer Lösung wird Wismut mit theoretischer Stromausbeute als dreiwertiges Metall auf einer ruhenden Kathode abgeschieden, wenn die Stromdichte 0,002 Amp./qcm nicht überschreitet; bewegte Kathoden können mit der vierfachen Stromdichte belastet werden.[11]) In diese Lösung, ferner in die von Natriumchlorid und Salzsäure entsendet das Wismut praktisch ausschließlich dreiwertige Ionen.[12])

Aus der extrem verdünnten Lösung von Wismutsalzen, wie sie im Falle eines radioaktiven Wismutisotropen vorliegt, läßt sich das Wismut elektrolytisch nahezu quantitativ abscheiden.[13])

---

[1]) A. Classen und M. A. v. Reiss, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **14.** 1622. 1881; A. Classen, ebenda **17.** 2474. 1884; A. Classen und R. Ludwig, ebenda **18.** 1104. 1885; H. Ost und W. Klapproth, Ztschr. f. angew. Chem. 1900 S. 827; H. Nissenson, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 760. 1903; F. Henz, Ztschr. f. anorg. Chem. **37.** 1. 1903; A. Fischer, ebenda **42.** 363. 1904; L. Wolf, Diss. Dresden 1908.

[2]) C. Sprent, Diss. Dresden 1910.

[3]) H. C. Gore, Phil. Mag. (4) **9.** 73. 1855; E. Cohen und W. E. Ringer, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 1. 1904; E. Cohen und Th. Strengers, ebenda **50.** 291. 1904; **52.** 129. 1905; R. C. Palmer und L. S. Palmer, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **16.** 79. 1909.

[4]) K. Elbs und R. Nübling, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 781. 1903; C. Sprent, Diss. Dresden 1910; vgl. auch K. Elbs und Thümmel, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 364. 1904.

[5]) Vgl. R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 161.

[6]) C. Sprent, a. a. O.

[7]) A. Classen, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **17.** 2474. 1884.

[8]) A. Hollard, Bull. Soc. Chim. (3) **29.** 262. 1903; A. Fischer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **36.** 2048. 1903; Ztschr. f. anorg. Chem. **42.** 363. 1904; F. Henz, Ztschr. f. anorg. Chem. **37.** 2. 1903; vgl. auch Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 415 und A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 134.

[9]) F. Foerster und E. Schwabe, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 279. 1910.

[10]) A. Mohn, Elektrochem. u. metallurg. Ind. **5.** 314. 1907.

[11]) R. Goebel, Diss. Dresden 1912.

[12]) K. Elbs und R. Nübling, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 781. 1903.

[13]) L. Meitner, Phys. Ztschr. **12.** 1094. 1911; F. Paneth und G. v. Hevesy, Wien. Ber. **122.** 1037. 1913.

In geschmolzenem Wismutchlorid löst sich Wismut in großen Mengen auf[1]. so führt dessen Elektrolyse wie die der anderen Wismuthalogenide zu keinem Metallregulus.[2])

Die Stromdichtepotentialkurve der Wismutabscheidung verläuft nur ganz wenig gekrümmt. Eine Temperatursteigerung verschiebt das Abscheidungspotential etwas nach der Seite der edleren Metalle.[3])

Aus einer Suspension von Bi_2O_3 in Kalilauge bei Gegenwart von Chlorkalium kann auf elektrolytischem Wege Kaliumbismutat gewonnen werden.[4])

Eine bequeme elektroanalytische Bestimmung des Wismuts bietet die Elektrolyse einer kochend heißen Nitratlösung mit der konstanten Spannung des Bleisammlers.[5]) Der Gehalt der Lösung an Salpetersäure darf 2% nicht übersteigen. da sonst das Metall leicht kristallinisch und so nicht haftend ausfällt und es ferner zur anodischen Bildung von Wismutsuperoxyd[5]) kommen kann.

Man kann Wismut in etwa 10 Minuten aus bewegten, natriumtartrathaltigen Elektrolyten abscheiden, wenn man bei beschränktem Kathodenpotential arbeitet[6]) oder aber eine Lösung von Wismutazetat in Gegenwart von Borsäure zerlegt.[7])

D) Vanadium.

Die vorgeschlagene elektrolytische Vanadiumdarstellung aus salzsaurer Lösung[8]) wird wenig empfohlen.[9]) Vanadium und dessen Legierungen können durch Elektrolyse des geschmolzenen Fluorids gewonnen werden.[10])

Große Bedeutung kommt den elektrochemischen Methoden bei der Darstellung der Salze des drei- und zweiwertigen Vanadiums aus den vierwertigen Salzen zu. die auf anderem Wege nur sehr umständlich erzeugt werden können.[11])

Salze des Vanadiums sind besonders geeignete Potentialregler (s. S. 621), sie können je nach der Stufe, in der sie angewandt werden das Kathodenpotential auf bestimmten Beträgen halten; bei Anwesenheit einer hinreichenden Konzentration von vierwertigem Vanadiumsalz kann z. B. auch bei starker kathodischer Belastung das Potential nicht wesentlich über den dem Vorgang $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow V^{\cdot\cdot\cdot}$ entsprechenden Wert gehen. Mit Hilfe dieses Kunstgriffes gelingt es, Reduktionen derart auszuführen, daß dabei nicht das Endprodukt, sondern eine gewünschte Zwischenstufe erreicht wird; so läßt sich bei der Gegenwart von vierwertigem Vanadiumsalz aus Nitrobenzol Nitrosobenzol, Aminophenole, Azobenzol usw. gewinnen, während die normale Reduktion zu Anilin führt.[12])

---

[1]) A. H. W. Aten, Ztschr. f. phys. Chem. **66.** 641. 1909.

[2]) A. Helfenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 255. 1900; vgl. auch Faraday, Ostwalds Klassiker Nr. 86 und 87; Hittorf, Pogg. Ann. **106.** 571. 1859.

[3]) O. Brunck, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35.** 1871. 1902.

[4]) Chr. Deichler, Ztschr. f. anorg. Chem. **20.** 81. 1899; Gutbier und Bünz, Journ. Chem. Soc. **53.** 138. 1888; erhielten kein einheitliches Produkt.

[5]) M. Bose, Ztschr. f. anorg. Chem. **44.** 237. 1905; vgl. auch Wernicke, Pogg. Ann. **141.** 114. 1870.

[6]) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **91.** 373. 1907; vgl. auch Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 896. 1903; A. Fischer und Boddaert, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 945. 1904; A. Fischer, Chem.-Ztg. **31.** 25. 1907; Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 469. 1907; Kollock und Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27.** 1527. 1905.

[7]) F. J. Metzger und H. T. Beans, Journ. Amer. Chem. Soc. **30.** 589, 1908.

[8]) Cowper-Coles, Eng. u. Min. I. **67.** 744.

[9]) Chilesotti, Abeggs Handbuch der anorg. Chem. III, 3, S. 689.

[10]) G. Gin, L'Electricien **25.** 5. 1903; Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 831. 1903.

[11]) A. Piccini und G. Giorgis, Gazz. Chim. **22.** I. 55; Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **25.** 313. 1892; A. Piccini, Ztschr. f. anorg. Chem. **11.** 106. 1896; **13.** 441. 1897; **19.** 204, 394. 1899; L. Marino, ebenda **32.** 55. 1902; A. Bültemann, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 141. 1904; T. F. Rutter, ebenda **12.** 230. 1906; E. Reuschler, ebenda **18.** 137. 1912; A. Stähler und H. Wirthwein, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **38.** 3978. 1905.

[12]) K. Elbs, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 472. 1896; **7.** 133, 141. 1900; **9.** 728. 1903; M. Buchner, Ber. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. IV. 594; F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 506, 577. 1898; Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 271. 1900; vgl. auch C. N. Olin, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 674. 1910.

Es ist versucht worden, zwecks quantitativer Bestimmung das Vanadium als wasserhaltiges Oxyd kathodisch niederzuschlagen.[1])

Niob und Tantal.

Diese Metalle sind bis jetzt elektrolytisch nicht dargestellt worden.

Tantalanoden neigen sehr stark zum Übergang in den passiven Zustand[2]); sie überziehen sich in den meisten Elektrolyten mit einer unlöslichen, nicht leitenden Oxydschicht, die einen dauernden Strom von nennenswerter Stärke verhindert. Nur in ganz konzentrierter Kalilauge bei höheren Temperaturen wird ein dauernder Strom möglich. In Flußsäure geht Tantal anodisch glatt in Lösung.

Tantal zeigt eine große Beständigkeit gegenüber Luft, konzentrierten Säuren, Königswasser und wässerigen Alkalien; trotz diesen Eigenschaften kann es nicht als Kathodenmaterial statt Platin verwendet werden, da es nach kurzem Gebrauch zerfällt.[3])

Tantalelektroden zeigen die kräftigste Ventilwirkung (s. S. 532).

Die schwefelsaure oder salzsaure Lösung des Niobpentachlorids läßt sich elektrolytisch leicht zu der des dreiwertigen Niobs reduzieren.[4])

74. Die Chromgruppe.

A) Chrom.

Metallisches Chrom wird durch Elektrolyse sehr konzentrierter, ganz schwach saurer Lösungen von Chromosulfat oder -chlorid bei Anwendung von etwa 0,1 Amp./qcm gewonnen.[5]) Die Härte des Niederschlags wird gesteigert, wenn man dem Elektrolyten Chromsäure zusetzt.[6]) Glänzendes Chrommetall wird bei der Elektrolyse eines Gemisches von Chromsäure und Chromoxyd im Verhältnis 1 : 1 bis 3 : 1, welches während der Elektrolyse aufrecht erhalten wird, gewonnen.[7]) Da der Abscheidung des Chroms, ähnlich wie der der verwandten Eisenmetalle, beträchtliche Reaktionswiderstände entgegenstehen, beeinflußt Temperaturerhöhung die Elektrolyse sehr günstig.

Versuche, Chrom durch Schmelzflußelektrolyse zu erzeugen, lieferten kein befriedigendes Resultat.[8])

Durch die Elektrolyse saurer Chromsalzlösungen kann, da hier eine Chromabscheidung ausgeschlossen ist, Chromosalz gewonnen werden.[9])

Das dreiwertige Kation des Chroms kann elektrolytisch zum zweiwertigen Chromatanion oxydiert werden, der Gleichung

$$2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3O + 5H_2O \longrightarrow 2CrO_4'' + 10H^{\cdot}$$

---

[1]) P. Truchot, Ann. Chim. anal. appl. **7.** 165.

[2]) W. v. Bolton, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 45. 1905; H. Ruessner, ebenda **16.** 768. 1910; G. v. Hevesy und R. E. Slade, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 1001. 1912.

[3]) G. Wegelin, Chem.-Ztg. S. 989. 1913; O. Brunck, ebenda S. 1233. 1912 und S. 565. 1914; G. Osterheld, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 585. 1913.

[4]) Pennington, Journ. Amer. Chem. Soc. **18.** 67. 1896; A. Chilesotti, Atti d. R. Acc. d. Lincei **12.** II. 22 und 67. 1903; A. Rosenheim und H. J. Braun, Ztschr. f. anorg. Chem. **46.** 311. 1905; F. Ott, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 349. 1912.

[5]) R. Bunsen, Pogg. Ann. **91.** 691. 1854; D.R.P. 66099; J. Férée, Bull. Soc. Chim. (3) **25.** 617. 1901; Cowper-Coles, Chem. News **81.** 16. 1900; H. Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 656. 1901 (Diskussion); D.R.P. 105847; B. Neumann und Gläser, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 656. 1901; H. R. Carveth und W. R. Mott, Journ. phys. Chem. **9.** 231. 1905; M. Le Blanc, Darstellung des Chroms, Halle. Über die Passivität des Chroms vgl. insbesonders A. H. W. Aten, Versl. K. Ak. van Wet. **26.** 1385. 1918.

[6]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 317 und 491.

[7]) F. Salzer, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 187. 1911.

[8]) Vgl. R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 163.

[9]) R. Bunsen, Pogg. Ann. **91.** 619. 1854; D.R.P. 115463, 1899; W. Traube und A. Goodson, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **49.** 1679. 1916.



entsprechend. Die Oxydation verläuft an einer katalytisch wirkenden Bleisuperoxydanode ganz glatt, während sie am glatten Platin ganz ausbleibt.[1]) Bei genügend hoher kathodischer Stromdichte erfolgt die Reduktion einer schwefelsauren Lösung von Chromsäure mit viel beschränkterer Stromausbeute als die anodische Oxydation. Diese Verschiedenheit der Geschwindigkeiten ermöglicht, Chromsäure auch ohne Anwendung von Diaphragmen elektrolytisch zu erzeugen.[2])

Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von gelbem Alkalichromat mit Diaphragma an unangreifbaren Elektroden entsteht im Anodenraum Bichromat, im Kathodenraum freies Alkali. Zu Beginn bewirken allein die $K^{\cdot}$- und CrO_4''-Ionen den Stromtransport und die Stromausbeute beträgt 100%. Im Laufe der Elektrolyse nehmen die OH'-Ionen am Stromtransport immer mehr teil und zerstören, in den Anodenraum gelangend, zum Teil das dort gebildete Bichromat. Deshalb wird die Bildung von Bichromat aus Chromat in der Weise ausgeführt, daß man nur in den Anodenraum die Chromatlösung bringt, während der Kathodenraum mit verdünnter Lauge gefüllt wird, obgleich dadurch die Stromausbeute geringer wird.[3])

Chromatzusätze zum Elektrolyten, die zur Bildung eines sehr dünnen chromsauren Chromoxydüberzuges auf der Kathode führen, finden eine häufige Verwendung zwecks Verhinderung der elektrolytischen Reduktion.[4])

Bleichromat wird elektrolytisch durch Anwendung von Bleielektroden und einem 90% Natriumchlorat und 10% Natriumchromat enthaltenden Elektrolyten gewonnen.[5]) Ferrochrom läßt sich direkt in Kaliumpyrochromat verwandeln, wenn man es als Anode bei der Elektrolyse einer Kaliumhydroxydlösung verwendet.[6])

Die Abscheidung von Chrom aus schwach schwefelsaurer Lösung auf einer Quecksilberkathode kann zur quantitativen Bestimmung dieses Metalles dienen.[7]) Chrom kann ferner aus dem Chromoxydsalz bei Gegenwart von Ammoniumoxalat zu chromsaurem Salz elektrolytisch oxydiert und nunmehr gravimetrisch leicht bestimmt werden.[8])

B) Molybdän.

Bei der Elektrolyse einer salzsauren Molybdänsäurelösung entstehen Lösungen des fünfwertigen Molybdäns. Werden Kathoden verwendet, an welchen der Wasserstoff eine hohe Überspannung hat, so können auch Salze des dreiwertigen Molybdäns erzeugt werden.[9])

Molybdän geht in Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur bei mäßiger, bei höherer Temperatur auch bei stärkerer Belastung sechswertig in Lösung.[10]) Am platinierten Platin wird die Molybdänsäure in salzsaurer Lösung nur zur fünfwertigen Stufe reduziert; um die dreiwertige Stufe zu erreichen, verwendet man am besten eine Bleikathode.[11])

---

[1]) F. Regelsberger, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 308. 1899; E. Müller und M. Soller, ebenda **11.** 863. 1905; P. Askenasy und A. Révai, ebenda **19.** 344. 1913.

[2]) M. Le Blanc, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 290. 1900; P. Askenasy und A. Révai, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 344. 1913.

[3]) Häussermann, Ztschr. f. angew. Chem. 1893. S. 363; E. Müller und E. Sauer, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 844. 1912.

[4]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 469. 1899; **7.** 398. 1900; **8.** 909. 1902; siehe auch S. 668.

[5]) C. Luckow, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 482. 1897.

[6]) R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **12.** 396. 1896.

[7]) R. E. Myers, Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 1124. 1904; L. Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27.** 1255. 1905; A. Fischer, Chem. Ztg. **31.** 25. 1907.

[8]) A. Classen, Quantitative Analyse d. Elektrolyse, 5. Aufl., S. 199.

[9]) A. Chilesotti, Atti d. R. Acc. d. Lincei **12.** II. 22 und 67. 1903; A. Rosenheim und H. J. Braun, Ztschr. f. anorg. Chem. **46.** 311. 1905.

[10]) H. Kuessner, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 754. 1910.

[11]) A. Chilesotti, Ztschr. f. Elektrochem. **12.** 146, 173 und 1917. 1906.

Molybdän durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Salze darzustellen, ist nicht gelungen.[1])

Quantitativ kann das Molybdän als Sesquioxyd bestimmt werden, das sich schwarz glänzend und fest haftend auf der Kathode niederschlägt.[2]) Man kann das Molybdän auch als Amalgam bestimmen.[3])

C) Wolfram.

In verdünnter Salz- oder Schwefelsäurelösung ist das Wolfram auch bei 80^0 noch passiv, in Alkalilauge entsendet es jedoch bei mäßiger anodischer Belastung sechswertige Ionen.[4])

Durch die Elektrolyse geschmolzener Gemische von $K_2O + 2WO_3$ werden sehr reine Kaliumwolframbronzen erzeugt; ähnlich entstehen auch andere Alkali- und Erdalkalibronzen.[5])

D) Uran.

Die elektrolytische Reduktion bietet einen bequemen Weg, um aus den Uranylsalzen Verbindungen des vierwertigen Urans zu erhalten. Bei Anwendung hoher Stromdichte läßt sich in stark salzsaurer Lösung auch die Verbindung des dreiwertigen Urans, das UCl_3, erzeugen.[6])

Beim Zerlegen einer saueren Lösung von Kaliumuranylfluorid entsteht ein kathodischer Niederschlag von $UF_6 \cdot H_2O$, bei der einer neutralen Lösung ein Gemenge von UF_6 und Uranoxyd.[7])

Durch Elektrolyse des bei 390^0 schmelzenden Doppelsalzes $UCl_4 \cdot 2NaCl$[8]) wird metallisches Uran, jedoch nur in sehr fein verteiltem und so sehr leicht oxydierbarem Zustande[9]) gewonnen.

Anodisch geht Uran glatt vierwertig in Lösung.[10])

Zwecks quantitativer Bestimmung läßt sich das Uran aus der mit Essigsäure oder Ammoniumkarbonat versetzten Lösung seiner Salze an der Kathode als schwarzes, festhaftendes Uranoxyduloxydhydrat abscheiden.[11])

75. Die Eisengruppe.

A) Mangan.

Die Abscheidung des Mangans gelingt aus sehr konzentrierter heißer Chlorürlösung mit hoher Stromdichte.[12]) Aus einer neutralen Sulfatlösung wird pulverförmiges Mangan mit $80^0/_0$ Ausbeute niedergeschlagen.[13])

---

[1]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 170.

[2]) L. G. Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **23.** 669. 1901; A. Chilesotti und A. Rizzi, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 879. 1905; F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 896. 1903; E. T. Wherry und E. F. Smith, ebenda **29.** 806. 1907.

[3]) R. E. Myers, Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 1124. 1904. Über die Trennung des Kupfers vom Molybdän siehe W. D. Treadwell, Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 219. 1913.

[4]) M. Le Blanc und H. G. Byers, Ztschr. f. phys. Chem. **69.** 19. 1909.

[5]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 172.

[6]) A. Rosenheim und H. Loebel, Ztschr. f. anorg. Chem. **57.** 234. 1908.

[7]) Q. A Pierlé, Journ. of Phys. Chem. **23.** 517. 1919.

[8]) H. Moisson, Ann. Chim. Phys. (7) **9.** 264. 1896; Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 10 und 310. 1896.

[9]) H. Moisson, C. R. **122.** 1088. 1896; F. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie. München 1898.

[10]) U. Sborgé, Atti d. R. Acc. d. Lincei **21.** I. 135. 1912; Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 115. 1913.

[11]) E. T. Wherry und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29.** 806. 1907.

[12]) L. Mair, siehe F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 317; Bunsen, Pogg. Ann. **91.** 619. 1854.

[13]) G. D. van Arsdale und C. G. Maier, Trans. Amer. Electr. Soc. **33.** 109. 1918.

Die Zerlegung geschmolzener Manganverbindungen stößt auf beträchtliche Schwierigkeiten.[1])

Unter ähnlichen Bedingungen, wie Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen, entsteht Mangansuperoxyd, d. h. ein Gemenge desselben mit Mangansesquioxyd in Manganosalzlösungen. Der anodische Vorgang hängt in hohem Maße von der Säurekonzentration und von der Natur des Anions ab; ist die erstere hoch, so wird die Hydrolyse und somit auch die Superoxydabscheidung erschwert, es können dann anodisch entstandene Verbindungen des drei- und vierwertigen Mangans in Lösung erhalten werden.[2]) In verdünnter Säure läßt sich Mangansulfat oder -nitrat an Platinanoden bis zur Übermangansäure oxydieren[3]), vorausgesetzt, daß keine starken Komplexbildner, wie etwa Fluoride, vorhanden sind, welche mit den Ionen des dreiwertigen Mangans in Verbindungen eingehen und sie so vor weiterer Oxydation schützen.[4])

In verdünnter Alkalilauge geht das Mangan anodisch als Permanganat in Lösung[5]), in saurer Natriumphosphatlösung als Manganisalz unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung.[6]) Verwendet man einen stärker alkalischen Elektrolyten, so wird anodisch sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff entwickelt und es bildet sich so zwei- und vierwertiges Mangansalz.[7]) In einem Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure wird Mangan spontan passiv.[8])

Kaliumpermanganat wird durch Elektrolyse von Kaliummanganatlösungen gewonnen.[9]) Dabei findet im Anodenraum der Vorgang:

$$
\begin{array}{c}
2OH' - 2\ominus \longrightarrow O + H_2O \\
2MnO_4'' + O + H_2O \longrightarrow 2MnO_4' + 2OH' \\
\hline
2MnO_4'' - 2\ominus \longrightarrow 2MnO_4'
\end{array}
$$

statt und im Kathodenraum:

$$
\begin{array}{c}
2K^{\cdot} + 2\ominus \longrightarrow 2K \\
2K + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2 \\
\hline
2K^{\cdot} + 2\ominus + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2
\end{array}
$$

Elektroanalytisch kann das Mangan nur als Superoxyd bestimmt werden. Das abgeschiedene, auch niedere Oxyde enthaltende Mangansuperoxyd ist spröde und haftet nur in kleinen Mengen. Zusatz von Chromalaun und Anwendung eines essigsauren Elektrolyten ermöglicht, das Superoxyd in gut haftender Form auch in größeren Mengen zur Abscheidung zu bringen.[10]) Chloride und Mineralsäuren dürfen nicht anwesend sein. Schalen aus reinem Platin zeigen Gewichtsverluste von über 1 mg während der Elektrolyse, es wird deshalb die Anwendung von Platiniridiumschalen empfohlen.[11]) Mangan kann ferner auch aus ameisensaurer Lösung quantitativ abgeschieden werden.[12])

---

[1]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 183.

[2]) M. Sem, Diss. Darmstadt 1914; Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 426. 1915; 23. 98. 1917; J. Meyer, ebenda **21.** 435. 1915; vgl. auch F. Weckbach, Diss. München, 1910; G. D. van Arsdale und C. G. Maier, a. a. O.

[3]) K. Elbs, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 260. 1900.

[4]) E. Müller und P. Koppe, Ztschr. f. anorg. Chem. **68.** 160. 1910; vgl. auch M. G. Levi und F. Ageno, Atti R. Acc. d. Lincei, Roma **15.** 615. 1906.

[5]) R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **12.** 393. 1896; vgl. auch P. Askenasy und Klonowsky, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 170. 1910; Brand und Ramsbottom, Journ. f. prakt. Chem. **82.** 336. 1910.

[6]) W. J. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 519. 1904.

[7]) H. Kuessner, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 758. 1910.

[8]) W. J. Müller, a. a. O.

[9]) D.R.P. 28782, 101710 und 105008; Amer. Pat. 326657; R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **12.** 393. 1896; P. Askenasy und S. Klonowski, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 170. 1910.

[10]) C. Engels, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 413. 1895; **3.** 286, 305. 1896; Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 896. 1903; vgl. auch C. N. Otin, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 386. 1909.

[11]) J. Köster, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 553. 1904.

[12]) G. P. Scholl, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 1045. 1903.

B) Eisen.

Der Abscheidung des Eisens[1]) wie auch der übrigen Metalle der Eisengruppe stehen beträchtliche Reaktionshindernisse entgegen, darum findet bei gewöhnlicher Temperatur neben der Entladung von Eisenionen auch eine solche der Wasserstoffionen des Wassers statt, wodurch das abgeschiedene Metall wasserstoffhaltig wird. Ein solches Eisen, das übrigens dicht, glatt und sogar spiegelblank ausfällt, neigt sehr zum Abblättern. Das Zurückdrängen der Wasserstoffabscheidung und somit auch des Wasserstoffgehalts des Elektrolyteisens gelingt durch Anwendung einer höheren Temperatur, einer möglichst konzentrierten Salzlösung und eines nur ganz wenig sauren Elektrolyten. Eine ganz schwache, etwa durch Borsäure zu erreichende Ansäuerung ist stets notwendig, um ein Alkalischwerden der Kathodenumgebung und somit eine Mitabscheidung des dann gebildeten Eisenhydroxyds mit dem Eisen zu verhindern.

Arbeitet man mit ganz geringer Stromdichte, etwa mit 1 Milliamp./qcm, so läßt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur ein nur 0,003% Wasserstoff enthaltendes Eisen durch Elektrolyse einer 20% $FeSO_4$, 7 H_2O, 5% $MgSO_4$, 7 H_2O und 3% $NaHCO_3$ enthaltenden Lösung erhalten.[2]) Bei höheren Temperaturen lassen sich ganz beträchtliche Stromdichten anwenden, so etwa 0,2 Amp./qcm, wenn die Temperatur 90° beträgt und die Lösung auf je 750 g Wasser 500 g $CaCl_2$ und 450 g $FeCl_2$ erhält, dem auch etwas Kochsalz zugesetzt ist, das erstere, um den Dampfdruck der Lösung zu erniedrigen.[3]) Die Anwendung der hohen Temperatur hat auch den großen Vorteil, den bei Benützung von kohlenstoffhaltigen Eisenanoden unvermeidlichen Übergang von Kohlenstoff in den Kathodenniederschlag auf ein Minimum zu reduzieren. Auch aus Lösungen der Salze organischer Säuren fällt das Eisen kohlenstoffhaltig aus.[4])

Häufig wird auch Eisen aus einer neutralen, etwa 10%igen Ferroammonsulfat- oder Ferroammonchloridlösung abgeschieden.[5])

Aus einer Lösung von Ferrochlorid in Azeton läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur und hoher Stromdichte Eisen abscheiden.[6])

Geschmolzene Eisenverbindungen eignen sich nicht zur Darstellung von Eisen.[7])

Die Stromausbeute bei der Eisenabscheidung wächst mit zunehmender Temperatur; sie beträgt im Falle einer 1-n. Ferrosulfatlösung, die 0,0075 Äquiv. Schwefelsäure im Liter enthält, bei 20° 55%, bei 95° bereits 86%.[8])

Die verzögerte Entladung der Eisenionen macht sich auch bei kathodischer Bildung von Legierungen des Eisens mit anderen Metallen auffallend bemerkbar.[9])

---

[1]) Vgl. B. Neumann, Elektrometallurgie des Eisens; F. Foerster, Abh. d. Bunsen-Ges. **2.** 1909; E. Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, Dresden 1917. Über die Geschichte der Darstellung von Elektrolyten vgl. K. Arndt, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 233. 1912; Oswald Meyer, Geschichte des Elektrolyteisens, Berlin 1914 und Schaefer, Ztschr. f. Dampfkessel- u. Maschinenbetrieb **42.** 29. 1918.

[2]) S. Maximowitsch, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 52. 1905; A. Ryss und A. Bogomolny, ebenda **12.** 697. 1906; H. Lee, Diss. Dresden 1906.

[3]) F. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 595. 1909.

[4]) Smith und Muhr, Journ. Amer. anal. Chem. **4.** 488; Parrodi und Mascazzini, Gazz. chim. ital. **8.** 169. 1878; K. Arndt, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 233. 1912.

[5]) C. F. Burgess und C. Hambuechen, Elektrochem. Ind. **2.** 184. 1904; D.R.P. 126839; H. Lee, Diss. Dresden 1906; R. Amberg, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 326. 1908; **16.** 125. 1910; A. Pfaff, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 217. 1910; ferner Varrentrapp, Dingl. Journ. **178.** 152. 1868; A. Skrabal, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35.** 3404. 1902; Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 749. 1904; Hicks und O'Shea, ebenda **2.** 406. 1895; G. Vié, Ann. Chim. analyt. appl. **1.** 175. 1919.

[6]) Patten und Mott, Chem. News **100.** 319. 1910.

[7]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 186.

[8]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 315; A. Vo, Chem. Weekblad **16.** 417. 1919.

[9]) R. Kremann, Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen, Braunschweig 1914; H. W. Töpfer, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 342. 1899; F. W. Küster, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 257. 1900; ebenda **8.** 688. 1901; E. P. Schoch und A. Hirsch, Journ. Amer.

Die Stromdichtepotentialkurve der Eisenabscheidung verläuft bei gewöhnlicher Temperatur stark gekrümmt, bei 0° genügt eine Belastung von 1 Milliamp./qcm, um dem Kathodenpotential einen Wert zu erteilen, der um mehr als 60 Millivolt negativer ist als der dem Ruhepotential entsprechende.[1])

Von allen Metallen neigen die der Eisengruppe im höchsten Maße zum Übergang in den passiven Zustand (s. S. 524).

Die Minimalspannung, welche erforderlich ist, um eine Ferrosalzlösung zwischen Elektroden aus Elektrolyteisen (welches am wenigsten passiv gegen Säuren ist) zu elektrolysieren, beträgt bei 20° 0,66 Volt. Sie sinkt mit der Erhöhung der Temperatur, zuerst um 0,007 Volt pro Grad, dann schwächer, erreicht bei 110° ein Minimum und wächst jenseits dieser Temperatur wieder.[2])

Bei der anodischen Betätigung einer Gußeisenanode in Kalilauge entsteht Alkaliferrat.[3]) Die Stromspannungskurven der Sauerstoffentwicklung aus 1-n. Kalilauge an glatten Eisenanoden verlaufen mäßig gekrümmt.[4])

Anoden aus Eisenoxyduloxyd[5]) sind besonders widerstandsfähig und werden bei der Alkalichloridelektrolyse und auch sonst vielfach verwendet.

Die Oxydation des Ferrozyanions in alkalischer Lösung erfolgt ungehemmt, die Stromausbeute ist vom Elektrodenmaterial unabhängig, auch die direkte anodische Herstellung festen Ferrizyankaliums läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit guter Stromausbeute durchführen, wenn die Anodenlösung dauernd durch Zusatz von Ferrozyankalium an diesem Salze gesättigt gehalten wird.[6])

Die elektroanalytische Eisenbestimmung gelingt aus der Lösung des komplexen Ammoniumferro- oder -ferrioxalats.[7]) Ersetzt man das Oxalat durch Lösungen, welche Weinsäure oder Zitronensäure enthalten, so erhält man kohlenstoffhaltiges Eisen. Aus heißer Lösung gelingt eine Schnellfällung[8]) in 30 Minuten.

C) Nickel.

Ähnlich wie das Eisen wird auch das Nickel[9]) aus möglichst wenig sauren Lösungen abgeschieden, um die kathodische Wasserstoffentwicklung tunlichst zu vermeiden. Die Anwesenheit von 0,07% HCl oder 1% Essigsäure genügt, die Ausbeute bei der Nickelchloridelektrolyse auf 80% herunterzudrücken.[10]) Ein minimaler Säuregehalt ist allerdings stets erforderlich, da sonst die Kathodenumgebung alkalisch und das abgeschiedene Metall oxydhaltig wird.

Chem. Soc. **29.** 314. 1907; Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 162. 1908; W. Treadwell jun., Diss. Zürich 1909; Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 883. 1911; W. v. Escher, Diss. Dresden 1912; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 162. 1897; C. Engemann, Diss. Dresden 1911; Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 910. 1911.

[1]) O. Mustad bei F. Foerster, Abh. d. Bunsen-Ges. **2.** 1909; A. Schweitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 602. 1909; R. Schildbach, ebenda **16.** 967. 1919.

[2]) W. A. Noyes jr., C. R. **169.** 971. 1919.

[3]) F. Haber und W. Pick, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 215. 1900 und 713. 1901; J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. **54.** 131. 1841.

[4]) M. Traun, Diss. Dresden.

[5]) H. Specketer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **42.** 2899. 1909.

[6]) G. Grube, Die elektrolytische Darstellung des Ferrizyankaliums, Stuttgart 1913; Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 334. 1914.

[7]) A. Classen und v. Reis, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **14.** 1622. 1881; S. Avery und B. Dales, ebenda **32.** 64. 1899; H. Verwer und F. Groll, ebenda **32.** 806. 1899; Verwer, Chem.-Ztg. **25.** 792. 1901; A. Neuburger, Elektrochem. Ztschr. **11.** 77. 1904.

[8]) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 896. 1903; A. Fischer, Chem.-Ztg. **31.** 25. 1907; L. Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27.** 1255. 1905; **29.** 797. 1907; Frary, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 308. 1907; Ztschr. f. angew. Chem. **20.** 1897. 1907.

[9]) Vgl. die Zusammenfassung über galvanische Vernickelung von O. P. Watts, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23.** 99. 1913; F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 425; W. Borchers, Elektrometallurgie des Nickels, Halle; G. Langbein, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge, Leipzig 1903; G. Büchner, Elektrolytische Metallabscheidung. Berlin 1912.

[10]) R. Riedel, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 8. 1915.

Elektrolytische Nickelniederschläge neigen zum Abblättern[1]); diese sehr störende Eigenschaft wird durch Mitabscheidung des Wasserstoffs hervorgerufen und durch Anwendung eines eisenhaltigen Elektrolyten, wo ja der Kathodenniederschlag stets eisenhaltig wird, wesentlich gefördert. Anwendung eines heißen Elektrolyten ist das wirksamste Mittel, wodurch das Abblättern bekämpft werden kann. Bei 80° lassen sich aus konzentrierter Nickelsulfat- oder -chloridlösung, denen zweckmäßig geringe Mengen einer schwach dissoziierten Säure zugesetzt werden, beliebig dicke, sehr glatte Nickelüberzüge herstellen.[2]) Dünne Überzüge können auch bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen werden, falls der Elektrolyt nur schwach eisenhaltig ist. Will man bei gewöhnlicher Temperatur dicke Niederschläge erzeugen, so verwendet man eine Lösung von äthylschwefelsaurem Nickel.[3])

Die Stromausbeute der Nickelabscheidung aus einer 1-n. Nickelsulfatlösung, die an Schwefelsäure 0,01 Äquiv./Liter enthält, beträgt bei + 1° nur 21%, bei 95° bereits 87%.[4])

Die Struktur des Nickelniederschlages hängt in auffallender Weise vom Kathodenpotential ab.[5]) Mit Erhöhung der Kathodenspannung steigt die Neigung zur Bildung spiegelnder Niederschläge, mit ihrer Verminderung die zur Ausbildung weniger, größerer Kristalle. In heißen Bädern und bei sehr kleiner Stromdichte wird die Neigung zur Bildung einzelner Kristalle so groß, daß dann die Kathode nicht mehr gleichmäßig, sondern nur von einzelnen Kristallen bedeckt erscheint.

Zink muß dem Elektrolyten ferngehalten werden, weil es in den Nickelniederschlag mit eingeht und zur Abscheidung eines dunklen, lockeren Nickelüberzuges führt.[6]) Auch die Gegenwart von Blei, in geringerem Maße die von Eisen und Mangan wirkt ungünstig auf den Nickelniederschlag.[7]) Aus zinksulfathaltigen Lösungen von Nickelsulfat scheiden sich Legierungen von Nickel und Zink nieder[8]), in denen bei gewöhnlicher Temperatur das Zink stark überwiegt. Noch komplizierter sind die Verhältnisse bei der gleichzeitigen Abscheidung von Nickel und eines anderen Metalles der Eisengruppe[9]), wo ja die Abscheidung beider Legierungsbestandteile starken Hemmungen unterliegt.

Nickel wurde durch Schmelzflußelektrolyse nicht dargestellt.[10])

Die Entladung der Nickelionen erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich stark verzögert; das Potential einer mit nur 1 Milliamp./qcm in einer 1-n. $NiCl_2$-Lösung belasteten Nickelkathode ist bereits um über 0,1 Volt negativer als dessen Ruhepotential.[11]) Ähnlich große chemische Polarisationen wurden auch in Lösungen anderer Nickelsalze festgestellt[12]), wie auch deren beträchtliche Abnahme mit zunehmender Temperatur.

---

[1]) K. Engemann, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 910. 1911; **21**. 5. 1915; R. Riedel, ebenda **22**. 281. 1916; V. Kohlschütter und E. Vuilleumier, ebenda **24**. 300. 1918.

[2]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 160. 1897; W. Borchers, Elektrometallurgie des Nickels, 1917.

[3]) D.R.P. 134736, 1901.

[4]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 315.

[5]) K. Engemann, Diss. Dresden 1911; M. Schade, Diss. Dresden 1912; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 85. 1916; V. Kohlschütter und E. Vuilleumier, ebenda **24**. **300**. 1918.

[6]) K. Weisch, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 296. 1912.

[7]) R. Riedel, Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 18. 1915.

[8]) H. W. Töpffer, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 342. 1899; F. W. Küster, Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 257. 1900 und 688. 1901; E. P. Schoch und A. Hirsch, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**. 314. 1907; Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 162. 1908; W. Treadwell, ebenda **17**. 883. 1911; W. v. Escher, Diss. Dresden 1912.

[9]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 162. 1897; C. Engemann, Diss. Dresden 1911; R. Kremann, Die elektrolytische Darstellung von Legierungen, Braunschweig 1914.

[10]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, S. 186.

[11]) O. Mustad, Diss. Dresden 1908; A. Schweitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 602. 1909; P. Schoch, Amer. Chem. Journ. **41**. 208. 1909.

[12]) J. Früh, Diss. Dresden; F. Foerster und F. Blankenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 564. 1907; R. Riedel, ebenda **21**. 10. 1915.

Von allen Metallen neigt Nickel im stärksten Maße zum Übergang in den passiven Zustand (s. S. 526), trotzdem löst sich Nickel in einer Nickelchloridlösung anodisch auf, wobei die Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur von einer sehr starken Polarisation begleitet ist.[1])

Nickel ist bei anodischer Polarisierung in Natronlauge praktisch unlöslich, doch bildet sich mit der Zeit an seiner Oberfläche ein brauner Anflug von höheren Nickeloxyden. Es wird eben durch anodische Polarisation Nickelhydroxydul gebildet, das durch elektrolytisch entladenen Sauerstoff zum Nickelsuperoxyd oxydiert wird[2]) (s. S. 537).

Nickel wird elektroanalytisch häufig aus ammoniakalischer Lösung des Sulfats oder Chlorids abgeschieden.[3]) Es gelingt ferner die Abscheidung aus einer nitritfreien Nitratlösung.[4]) Aus Oxalatlösung[5]) fällt Nickel kohlenstoffhaltig aus. Die Bestimmung aus ammoniakalischer oder saurer Lösung von Fettsäuren wird dagegen empfohlen.[6]) In Gegenwart von Zink gelingt die reine Abscheidung nur beim Arbeiten bei mindestens 90°.[7])

D) Kobalt.

Dieselben Verfahren, die zur Abscheidung des Nickels dienen, kommen auch zur Erzeugung elektrolytischer Kobaltniederschläge in Betracht. Aus einer 1-n. $CoSO_4$-Lösung wird bereits bei Zimmertemperatur Kobalt mit einer Stromausbeute von 73% bei Anwendung einer Stromdichte von 9 Milliamp./qcm abgeschieden.[8]) Die Elektrolyse verläuft also günstiger als die des Eisens oder Nickels. Da die kathodische Abscheidung des Kobalts ein viel weniger unedles Potential verlangt als die des Nickels, so wird dieses Metall auch aus neutraler Lösung oxydfrei gewonnen.. Diesen günstigen Eigenschaften steht die besonders starke Neigung des Kobalts zum Abblättern gegenüber.

Die Stromdichtepotentialkurven des kathodischen Vorganges verlaufen bei der Abscheidung von Kobalt[9]) weniger steil, als bei der von Nickel. Kobalt verbleibt bei der anodischen Belastung mit kleinen Stromdichten, die genügen, um Eisen oder Nickel in den passiven Zustand zu bringen, aktiv; einmal passiviert genügt jedoch diese geringe Belastung, um den passiven Zustand des Kobalts aufrecht zu erhalten.[10]) An Kobaltanoden bildet sich unter denselben Bedingungen wie beim Nickel eine braune Schicht von Kobaltdioxyd, bzw. dessen Gemisch mit Kobalthydroxyd.[11])

Dieselben Methoden, die zur elektroanalytischen Abscheidung von Nickel führen, werden auch zur Kobaltbestimmung verwendet.

Aus einer schwach sauren Lösung wird das Kobalt als Oxyd (Co_2O_3) abgeschieden, das Nickel dagegen nicht; diese Verschiedenheit im Verhalten der zwei Metalle kann zur elektroanalytischen Trennung dienen.[12]) Auch bei der Elektro-

[1]) A. Schweitzer, a. a. O.; P. Schoch, a. a. O.

[2]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 414. 1907; vgl. auch Fischer, Kastners Archiv **16.** 219. 1829.

[3]) H. Fresenius und Bergmann, Ztschr. f. analyt. Chem. **19.** 320. 1880; F. Oettel, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 194. 1894; F. Foerster, Ztschr. f. angew. Chem. **19.** 1884. **1906**; F. A. Gooch und Medway, Amer. Journ. Scienc. **15.** 320. 1903; Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 896. 1903; E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 1595. 1904.

[4]) A. Windelschmidt, Diss. Münster 1907.

[5]) A. Classen, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 33. 1908; A. Fischer, ebenda **13.** 361. 1907; A. Thiel und A. Windelschmidt, Ztschr. f. angew. Chem. **20.** 1137. 1907; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 3. 1908.

[6]) Fr. F. Exner, a. a. O.; E. F. Smith, a. a. O.

[7]) Treadwell, Diss. Zürich 1909.

[8]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, S. 315.

[9]) R. Schildbach, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 967. 1910.

[10]) H. G. Byers und C. W. Thig, Journ. Amer. Chem. Soc. **41.** 1902. 1919.

[11]) C. Tubandt, Ztschr. f. anorg. Chem. **45.** 368. 1905; vgl. auch M. Traun, Diss. Dresden; J. E. Root, Journ. Phys. Chem. **9.** 1. 1905; Fischer, Kastners Archiv **16.** 219. 1829.

[12]) D. Balachowsky, C. R. **131.** 1492. 1901; A. Coehn und M. Gläser, Ztschr. f. anorg. Chem. **33.** 9. 1903.

stenolyse wird das Kobalt aus den Lösungen seiner Salze als Superoxyd gefällt, während Nickel in Lösung bleibt.[1])

76. Die Platingruppe.

A) Gold.

Goldüberzüge werden aus etwa 3% Feingold und 1% Zyankali enthaltenden Goldlösungen mit einer Stromdichte von 1 Milliamp./qcm gewonnen.[2]) Um Goldplatten zu erzeugen, also etwa bei der elektrolytischen Goldraffination[3]), werden heiße salzsaure Lösungen von Goldchlorwasserstoffsäure mit 0,1 Amp./qcm elektrolysiert. Der Niederschlag fällt um so dichter aus, je höher der Goldgehalt des Elektrolyten und die Temperatur bei gegebener Stromdichte sind.

Die Stromdichtepotentialkurve der Goldabscheidung weist drei Knickpunkte auf.[4])

Anodisch belastet, entsendet Gold in eine salzsaure Lösung sowohl drei-, wie einwertige Ionen. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der anodischen Kupferauflösung (s. S. 598); so wie dort die Zahl der zweiwertigen Ionen die der einwertigen wesentlich übertrifft, bilden sich auch hier erheblich mehr dreiwertige als einwertige Ionen; in beiden Fällen steigt der Anteil der einwertigen Ionen mit zunehmender Salzkonzentration und Temperatur.[5])

Auch in salzsaurer Lösung weisen Goldanoden eine chemische Polarisation auf, so daß deren Potential positiver als das Ruhepotential des Goldes ist. Dementsprechend gehen auch mehr $Au^{\cdot}$ und weniger $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ in Lösung als dem Gleichgewichtszustand entspricht, ähnlich wie die Umgebung einer anodisch belasteten, chemisch polarisierten Kupferanode mehr $Cu^{\cdot}$ enthält als dem Kupro-Kupri-Gleichgewicht entspricht. Während das Kuprosulfat vom Luftsauerstoff schwach oxydiert wird, das Kupro-Kupri-Gleichgewicht sich ferner sehr rasch einstellt, wodurch kaum Kuproionen zur Kathode gelangen, ist das Goldchlorür luftbeständig. So gelangen namhafte Mengen von $Au^{\cdot}$ zur Kathode und die Goldabscheidung, die ja durch Entladung nicht nur dreiwertiger, sondern auch einwertiger Goldionen erfolgt, zeigt ein scheinbar zu hohes Äquivalentgewicht. Die Goldmengen, die dem Gleichgewicht $3Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2Au$ entsprechend im Elektrolyten zerfallen, gehen für die Elektrolyse verloren und sammeln sich am Boden des Gefäßes, somit bleibt die Kathodenzunahme hinter der Anodenabnahme zurück. Man würde nun erwarten, daß dieser Unterschied um so größer ist, je stärker die Anode belastet und somit polarisiert ist; daß das Umgekehrte der Fall ist, rührt davon her, daß die Größe des Unterschiedes nicht so sehr von der Menge der vorhandenen Auroionen, wie von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher sich das Auro-Auri-Gleichgewicht einstellt. Die hier obwaltenden Verhältnisse erinnern in manchem Punkt an die bei den Schmelzflußelektrolysen obwaltenden, wo die Stromverluste nicht so sehr von dem Grade der Löslichkeit des Metalles in der Schmelze wie von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher das aufgelöste Metall in den Bereich der Anodenprodukte gelangt.

Bei geringem Salzsäuregehalt oder hoher Belastung gehen Goldanoden in den passiven Zustand über.[6]) Während es sich in diesem Falle um eine chemische

[1]) A. Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 501. 1898; H. Grossmann, Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts, Stuttgart 1913.

[2]) F. C. Frary, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23**. 25. 1913. Über Entgoldung von Goldzyanidlaugen vgl. M. v. Uslar und G. Erlwein, Zyanidprozesse zur Goldgewinnung, Halle; B. Neumann, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 569. 1906; J. C. Clancy, Metallurgie **8**. 186. 1911; über die Abscheidung von Aurihydroxyd vgl. Mixter, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**. 688. 1911.

[3]) E. Wohlwill, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 379, 402 und 421. 1898; K. Tuttle, Elektrochem. Ind. **1**. 157. 1903; K. L. Whitehead, Elektrochem. u. metallurg. Ind. **6**. 355. 1908.

[4]) Coehn und Jacobsen, Ztschr. f. anorg. Chem. **55**. 321. 1907.

[5]) M. Henriot und F. Raoult, C. R. **155**. 1085. 1912.

[6]) E. Wohlwill, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 381. 1848; A. Coehn und C. L. Jacobsen, Ztschr. f. anorg. Chem. **55**. 321. 1907; vgl. auch Grotthus, Ann. de Chim. **58**. 60. 1906.

Passivität handelt, werden silberhaltige Rohgoldanoden leicht mit einer Chlorsilberschicht bedeckt und somit mechanisch passiv. Die Passivität kann durch gleichzeitige Elektrolyse mit Gleich- und Wechselstrom aufgehoben werden.[1])

Goldverbindungen, wie auch die der Platinmetalle können keiner schmelzflüssigen Zerlegung unterworfen werden.

Die elektroanalytische Bestimmung des Goldes geschieht aus der Lösung in Zyankalium, aus der in Natriumsulfid[2]) oder Ammoniumsulfozyanid.[3]) Die Schnellelektrolyse kann bei Verwendung einer zyankalischen Lösung in etwa 10 Minuten ausgeführt werden.[4])

B) Platin.

Aus schwefelsaurer Lösung wird Platin in dichter, festhaftender Form niedergeschlagen.[5]) Platiniertes, d. h. mit Platinschwarz überzogenes Platin erhält man, wenn man das Metall als Kathode einige Minuten lang in einer 3%igen Lösung von Platinchlorwasserstoff, welcher $^1/_{40}\%$ Bleiazetat zugefügt ist, einem Strome aussetzt, der nur eine schwache Gasentwicklung hervorbringt.

Seine anodische Unangreifbarkeit verdankt Platin neben seinem positiven Normalpotential[6]) seiner leichten Passivierbarkeit (s. S. 537). Wird der passive Zustand aufgehoben, so kann Platin anodisch gelöst werden. Letzteres erfolgt am vollkommensten in einer konzentrierten Salzsäurelösung, wo bei 60^0 Platin mit 1 Amp./qcm belastet bereits mit einer Stromausbeute von 5% in Lösung geht; mit abnehmender Temperatur, Stromdichte und Salzsäurekonzentration sinkt die Löslichkeit ganz erheblich.[7]) Auch in Lösungen von Ammoniak[8]) sind Platinanoden nicht unerheblich löslich und sogar bei langdauernden Elektrolysen von Schwefelsäurelösungen findet eine geringe Auflösung[9]) der Platinanode unter Bildung von Platinsulfat statt, das je nach der Verdünnung der Säurelösung mehr oder minder der Hydrolyse unterliegt.[10]) Die die polarisierte Platinanode bedeckenden höheren Platinoxyde, denen in der Erzeugung des passiven Zustandes eine so wichtige Rolle zukommt (s. S. 535), sind zum Teil Hydrolysenprodukte des Platinisulfats.

Die anodische Auflösung des Platins wird beträchtlich gefördert, wenn gleichzeitig mit dem Gleichstrom ein schnell wechselnder Wechselstrom durch den Elektrolyten hindurchgeht.[11])

Von den Zyaniden wird Platin nicht nur anodisch, sondern auch kathodisch angegriffen. Der Angriff ist, zumal unter dem Einfluß von Wechselstrom und hoher Stromdichte, in Lösungen von Zyankalium oder Zyanbarium so groß, daß er ein einfaches Darstellungsverfahren des K_2PtCy_4, $3H_2O$ bzw. $BaPtCy_4$, $4H_2O$ ermöglicht.

---

[1]) D.R.P. 90276 und 90511, 1896.

[2]) Smith und Wallace, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **25.** 779. 1892; S. P. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 1255. 1904.

[3]) F. M. Perkin und W. C. Prebble, Elektrochemist u. Metallurgist **3.** 490. 1904.

[4]) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 896. 1903; J. R. Withrow, ebenda **28.** 1350. 1906; H. E. Medway, Amer. Journ. Scienc. (4) **18.** 56 und 180. 1904; Ztschr. f. anorg. Chem. **42.** 110. 1904; A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 123.

[5]) W. Halberstadt, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **17.** 2962. 1884.

[6]) Vgl. A. Nobis, Diss. Dresden 1909.

[7]) F. Haber und S. Grinberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **16.** 446. 1898; F. Bran, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 1197. 1902; A. Nobis, Diss. Dresden 1909.

[8]) A. Thiel, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 204. 1908.

[9]) E. Warburg, Wied. Ann. **38.** 320. 1889; F. Mylius und O. Fromm, Ztschr. f. anorg. Chem. **9.** 144. 1895; F. Kohlrausch, Wied. Ann. **63.** 423. 1897.

[10]) C. Marie, C. R. **145.** 117. 1907; **146.** 475. 1908; Journ. Chim. Phys. **6.** 596. 1908; R. Ruer, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 309, 633. 1908.

[11]) M. Margules, Wied. Ann. **65.** 624; **66.** 540. 1898; R. Ruer, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 235. 1903; **11.** 661. 1905; Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 81. 1903; A. Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. **20.** 378. 1879; **22.** 476. 1880; B. Gerdes, ebenda **26.** 257. 1882.

Die elektroanalytische Bestimmung[1]) des Platins erfolgt aus schwach schwefelsaurer Lösung bei 60°; die Schnellfällung[2]) gelingt in 5 Minuten.

C) Iridium.

Wesentlich unangreifbarer als Platinanoden sind solche aus einer Platiniridiumlegierung[3]), während reines Iridium einer idealen unangreifbaren Anode weniger nahe kommt, als das Platin. Unter ähnlichen Bedingungen wie die Oxyde des Platins bilden sich anodisch die des Iridiums.[4])

Die quantitative Trennung des Platins vom Iridium gelingt aus saurer Lösung.[5])

D) Palladium und Rhodium.

Palladium kann aus schwefelsaurer Lösung in dichter, schön metallischer Form gewonnen werden, wenn nur eine gleichzeitige Wasserstoffentwicklung vermieden wird.[6])

Ähnlich wie die Platinoxyde bilden sich bei anodischer Polarisation Oxyde des Palladiums.[7])

Die quantitative Bestimmung des Palladiums erfolgt entweder aus schwefelsaurer oder aus ammoniakalischer[8]) Lösung, in letzterem Falle fällt das Metall zwar festhaftend, doch schwammig aus.

Die Schnellelektrolyse des Rhodiums[9]) aus schwach schwefelsaurer Lösung liefert schwarz gefärbtes, fest haftendes Metall.

II. Die Nichtmetalle.

77. Bor.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax scheidet sich an der Kathode Natrium ab, das mit dem Borax reagierend Bor frei macht.[10]) Auch durch Einwirkung der Kohlenanode auf das bei der Elektrolyse geschmolzener Borate abgeschiedene B_2O_3 wird Bor gewonnen.[11]) Doch bleiben diese Methoden der Bordarstellung hinter den rein chemischen zurück.[12]) Dasselbe gilt von der elektrolytischen Darstellung der Perborsäure.[13]) Perborate können durch die Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Borax und Soda mit einer Platindrahtnetzanode und einer gekühlten Zinnkathode gewonnen werden. Man erhält bis zu 27 g Perborat im Liter.[14])

---

[1]) W. Halberstadt, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **17.** 2962. 1884.

[2]) J. Langness, Journ. Amer. Chem. Soc. **29.** 459. 1907.

[3]) Vgl. P. Denso, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 149. 1902.

[4]) L. Wöhler und F. Martin, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 677 und 769. 1909; L. Wöhler und W. Witzmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **57.** 338. 1908.

[5]) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 267.

[6]) R. Amberg, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 386 und 853. 1904; Ann. d. Chem. **341.** 235. 1905.

[7]) Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. **146.** 263, 375. 1868.

[8]) J. Langness, Jorun. Amer. Chem. Soc. **29.** 459. 1907.

[9]) J. Langness, a. a. O.

[10]) Gerardin, C. R. **53.** 727. 1861; vgl. auch Davy, Gilb. Ann. **35.** 473. 1810; Faraday, Pogg. Ann. **33.** 306. 1834 und **34.** 481. 1834.

[11]) Lyons und Broadrill, Chem.-Ztg. 1905, S. 424.

[12]) Moisson, C. R. **114.** 392. 1880.

[13]) Melikoff und Pissarjewsky, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **31.** 678 und 953. 1898; Tanatar, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 132. 1898 und **29.** 162. 1899; Ztschr. f. anorg. Chem. **26.** 345. 1900.

[14]) K. Arndt, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 63. 1916; vgl. auch Tanatar, Ztschr. f. phys. Chem. **26.** 132. 1898; **29.** 162. 1899; Constam und Bennett, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 265. 1900; Bruhat und Dubois, C. R. **140.** 506. 1905; Pousenc, Franz. Pat. 411, 1910; Beltzer, Revue d'Electrochim. **5.** 1. 1911; Le Moniteur Scientifique, S. 10, 1911 und die negativen Versuche von H. G. Pollack, Ztschr. f. Elektrochem. **21.** 253. 1915.

78. Die Kohlenstoffgruppe.

A) Kohle.

Bei der Verwendung kohlenstoffhaltiger Anoden oder auch bei der Elektrolyse eines organische Verbindungen enthaltenden Elektrolyten scheiden sich die Metalle der Eisengruppe häufig kohlenstoffhaltig aus.[1]) Reine kathodische Kohlenstoffniederschläge liefert die Elektrolyse einer Karbamidlösung und die einiger anderen organischen Verbindungen. Kohlenstoff kann ferner durch Elektrolyse eines erhitzten festen Gemisches von $BaCl_2$ und $BaCO_3$ mit nahezu theoretischer Ausbeute gewonnen werden[2]), wie auch durch Elektrolyse geschmolzener Alkaliazetate.[3])

Kohle wird durch elektrolytischen Sauerstoff je nach ihrer Beschaffenheit und den herrschenden Bedingungen mehr oder weniger angegriffen. In einer Lösung von gleichen Raumteilen Schwefelsäure und Wasser wird z. B. bei Zimmertemperatur und einer Stromdichte von 8 Milliamp./qcm an einer Bogenlampenkohle kein Sauerstoff entwickelt, sondern nur Kohle oxydiert.[4])

In verdünnten Säuren werden Anoden aus Retorten- und Holzkohle bei Zimmertemperatur vorwiegend zu Kohlensäure und Mellogen oxydiert[5]), in alkalischer Lösung zu Pyromellith- und Mellithsäure. Bei der Elektrolyse einer konzentrierten wässerigen Lösung von Ammoniak entsteht bei Benützung einer Anode aus Retortenkohle Harnstoff, ferner Biuret, Guanidin usw.[6])

In Natronlauge zeigen sich Anoden aus Graphit viel widerstandsfähiger als solche aus amorpher Kohle, während in $20^0/_0$iger Schwefelsäure Graphitanoden noch etwas kräftiger angegriffen werden als Kohlenanoden.[7]) Bei der Elektrolyse einer Chloridlösung, wo ja nahezu ausschließlich Kohlenanoden verwendet werden, zeigen sich solche aus Achesongraphit am widerstandsfähigsten, während aus weicher, leicht bearbeitbarer künstlicher Kohle bestehende der anodischen Einwirkung am leichtesten unterliegen.[8])

Um überkohlensaure Salze, meistens das $K_2C_2O_6$, zu erzeugen, elektrolysiert man eine gesättigte Karbonatlösung bei -10^0. Das K_2CO_3 kann an glattem Platin mit einer Ausbeute von $75^0/_0$ oxydiert werden.[9])

Zyankalium kann durch Elektrolyse vollständig in zyansaures Kalium übergeführt werden.[10])

Die elektrolytische Darstellung der Kohlenstoffverbindungen findet sich bei N. Löb, Die Elektrochemie organischer Verbindungen, 3. Aufl., Halle; K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen, Stuttgart 1908; L. Moser, Die elektrolytischen Prozesse der orga-

---

[1]) F. Foerster, Abh. d. Bunsen-Ges. **2.** 77; G. Lambris, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 973. 1909; A. Fischer, ebenda **13.** 361. 1907; A. Classen, ebenda **14.** 33 und 111. 1908. Über die Mitfällung von Kohle bei der Kupferelektrolyse vgl. C. Chow und A. L. Chesley, Ber. VIII. Intern. Kongr. f. angew. Chem.

[2]) F. Haber und St. Tolloczko, Ztschr. f. anorg. Chem. **41.** 407. 1904. Über die Herstellung von Graphitelektroden vgl. Fitzgerald, Künstlicher Graphit, Halle.

[3]) E. Berl, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37.** 325. 1904.

[4]) Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 424. 1897.

[5]) Bartoli und Papasogli, Gazz. chim. ital. **11.** 468. 1881; **12.** 113. 1882.

[6]) Millot, C. R. **101.** 432. 1885; **103.** 153. 1886; vgl. dagegen Bartoli und Papasogli, ebenda **102.** 363. 1886.

[7]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 146. 1902.

[8]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 286. 1903; H. Joost, Diss. Dresden 1910; vgl. auch L. Sprösser, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 971. 1901.

[9]) E. J. Constam und A. v. Hansen, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 157. 1896; **3.** 445. 1897; vgl. auch E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **42.** 4377. 1909.

[10]) E. Paterno und E. Pannain, Chem. Centralbl. 1904. II. 982; vgl. auch E. F. Kern, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **24.** 241. 1913; G. H. Clevenger und M. L. Hall, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **24.** 271. 1913.

nischen Chemie, Halle 1910; K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl., Halle 1911; Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 135 und 303. 1910; F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., Leipzig 1915 usw., ausführlich behandelt.

B) Silizium.

Metallisches Silizium erhält man durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumsilikat.[1]) Auch Siliziumlegierungen können elektrolytisch erzeugt werden.[2])

Kaliumglas kann elektrolytisch in Natrium- oder Lithiumglas übergeführt werden[3]); die dabei, ferner bei der Elektrolyse von Quarz auftretenden Polarisationserscheinungen sind genau studiert. Preßt man eine auf 320° erwärmte Glasplatte zwischen zwei Elektroden aus Quecksilber, so entsteht beim Stromdurchgang an der Anodenseite eine schlecht leitende Schicht, an der Kathode Natrium.[4]) Bringt man das erwärmte Glas als Leiter zwischen zwei Elektroden aus geschmolzenen Salzen, so kann man fast alle Metalle elektrolytisch in Glas einführen.[5])

79. Die Stickstoffgruppe.

A) Stickstoff.

Stickstoff entsteht neben NO, NO_2, N_2O, NH_3 und NH_2OH bei der elektrolytischen Reduktion von Salpetersäure.[6]) Das primäre Reduktionsprodukt ist die salpetrige Säure, die dann rasch weiter reduziert wird; in welchem Maße die verschiedenen Reduktionsprodukte nebeneinander entstehen, hängt außer von der Säurekonzentration[7]) vom Wert des Kathodenpotentials und von den katalytischen Eigenschaften des Kathodenmaterials[8]) ab (s. S. 613).

Ammoniak entsteht an einer Platinkathode nur oberhalb einer bestimmten Stromdichte bzw. eines Kathodenpotentials, dessen Wert desto höher liegt je konzentrierter die Salpetersäure ist. Viel leichter gelingt die Erzeugung von Ammoniak an einer rauhen Kupferkathode, da hier das entstandene Hydroxylaminsalz glatt weiter reduziert wird. An einer amalgamierten Bleikathode wird bei Benutzung eines $50^0/_0$ Schwefelsäure enthaltenden Elektrolyten vorwiegend Hydroxylamin gewonnen.

Auch die salpetersauren Salze[9]) werden zunächst zu untersalpetrigsauren Salzen reduziert, die dann in Ammoniak und Hydroxylamin übergeführt werden, wenn nur als Kathode kein platiniertes Platin dient, an welchem die Reduktion mit nur ganz geringer Ausbeute verläuft. Bei der Verwendung von Quecksilber-

---

[1]) Gore, Phil. Mag. **7.** 227. 1879; Th. Gross, Elektrochem. Ztschr. **10.** 70. 1903; Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 870. 1903; vgl. auch Ullik, Wien. Ber. **52.** 115. 1865. Über Silizide vgl. O. Hönigschmid, Karbide und Silizide, Halle.

[2]) D.R.P. 68748, 77881.

[3]) Beetz, Pogg. Ann. **92.** 452. 1854; Warburg, Wied. Ann. **21.** 622. 1884; E. Warburg und F. Tegetmaier, Wied. Ann. **32.** 447. 1887; **35.** 455. 1888; W. H. Schultze, Wied. Ann. **36.** 661. 1889; F. Tegetmaier, Wied. Ann. **41.** 18. 1890; Roberts-Austen, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 196. 1895.

[4]) M. Le Blanc und Kerschbaum, Ztschr. f. phys. Chem. **72.** 468. 1910.

[5]) A. Heydweiller, Phys. Ztschr. **10.** 956. 1910.

[6]) Schönbein, Pogg. Ann. **47.** 563. 1839; Brewster, Arch. de Genève **28.** 60. 1867; Zorn, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **12.** 1509. 1879.

[7]) R. Ihle, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 572. 1895.

[8]) Luckow, Ztschr. f. analyt. Chem. **19.** 11. 1880; Vortmann, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **23.** 2790. 1890; Ulsch, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 546. 1897 und insbesondere J. Tafel, Ztschr. f. anorg. Chem. **31.** 289. 1902.

[9]) E. Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **26.** 1. 1900; E. Müller und J. Weber, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 955. 1903; E. Müller und F. Spitzer, ebenda **11.** 509. 1905. Über die Elektrolyse geschmolzener Nitrate vgl. J. D. Darling und C. H. Forest, Journ. Franklin Inst. **153.** 65. 1902; F. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 369. 1903.

kathoden entstehen auch nicht unbeträchtliche Mengen von untersalpetrigsauren Salzen.[1])

Will man Nitrit erzeugen, d. h. die Reduktion bei der Nitritstufe festlegen, so verwendet man eine mit schwammigem Silber oder Kupfer überzogene Kathode[2]); an einer glatten Kathode steigt das Potential bald stark an und die Reduktion bleibt dementsprechend bei der Nitritstufe nicht stehen. Um eine anodische Oxydation des gebildeten Nitrits zu verhindern, verwendet man eine Eisenanode, an welcher das Nitrit in alkalischer Lösung kaum oxydiert wird, oder eine Kupferanode, die statt oxydierend zu wirken in Lösung geht.

Um möglichst viel Hydroxylamin zu gewinnen, elektrolysiert man unter Benützung einer Zinkkathode die kalte Nitritlösung[3]); unter sonstigen Bedingungen überwiegt die Ammoniakbildung meistens ganz erheblich.

Bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks[4]) entsteht neben Salpetersäure je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger salpetrige Säure, Stickoxyd, Stickoxydul und Hydroxylamin. Verwendet man eine Bleisuperoxydanode, so bilden sich ausschließlich Hydroxylamin und salpetrige Säure, die untereinander unter Bildung von Stickstoff und Stickoxydul reagieren.[5])

Sehr günstig für die Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure ist die Anwesenheit von Fluorionen. Man kann in diesem Falle eine Stromausbeute bis zu $80^0/_0$ erreichen.[6])

Die bei der Elektrolyse von Ammoniumazid in flüssigem Ammoniak[7]) an einer Graphitelektrode abgeschiedene Stickstoffmenge entspricht einer einfachen Entladung $2N_3' = 3N_2$.

Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Alkaliamide entsteht an der Anode Ammoniak und Stickstoff.[8])

Die elektrolytische Reduktion organischer Nitrokörper behandelt ausführlich K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen, Stuttgart 1908; K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate usw.

Der Zusatz von Salpetersäure erhöht das Potential der Sauerstoffentwicklung, wenn dabei die Konzentration des Elektrolyten an Säure die einfache Normalität nicht überschreitet; ist die Säurekonzentration größer, so ist ein weiterer Zusatz von Salpetersäure nur sehr wenig wirksam, überschreitet sie die 10fache Normalität, so wirkt der Salpetersäurezusatz sogar stark erniedrigend auf das Potential.[9]) Nitrationen erhöhen in Natronlauge das Potential der Sauerstoffentwicklung.[10])

Davy beobachtete bereits, daß bei der Elektrolyse von lufthaltigem Wasser am positiven Pol Salpetersäure, am negativen Ammoniak entsteht. Auf diesem Vorgang beruht ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat; es wird Wasser, das stets mit Stickstoff von hohem Druck gesättigt ist, elektrolysiert und gleichzeitig am positiven Pol Ammoniak eingeleitet.[11])

Läßt man in einer Stickstoffatmosphäre einen mehrere Millimeter langen Gleichstrombogen in verdünnte wässerige Schwefelsäure eintreten, so wird, falls

---

[1]) Zorn, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **12.** 1509. 1879; S. Tanatar, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **28.** 1039. 1896.

[2]) E. Müller und F. Spitzer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **38.** 1190. 1905.

[3]) Zechlin, Diss. Gießen 1899; Ber Suler, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 831 und 847. 1901.

[4]) Oesterheld, Ztschr. f. anorg. Chem. **80.** 105. 1914; Scagliarini, Gazz. chim. ital. **44.** 543. 1914; W. Traube und A. Biltz, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **39.** 166. 1906.

[5]) Alexejew, Journ. russ. phys. chem. Ges. **41.** 115. 1910.

[6]) M. G. Levi und F. Ageno, Atti R. Acc. d. Lincei, Roma **15.** 615. 1906.

[7]) Browne und Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **35.** 672. 1913.

[8]) L. Wöhler und Fr. Streng, Ztschr. f. Elektrochem. **24.** 261. 1918.

[9]) E. Müller und A. Scheller, Ztschr. f. anorg. Chem. **48.** 112. 1905; G. Schellhaass, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 121. 1908.

[10]) E. Müller und F. Spitzer, ebenda **11.** 920. 1905.

[11]) Nithack, Zentralbl. 1898. I. 647.



das Wasser Anode und ein Nernststift Kathode ist, Ammoniak und freier Wasserstoff entstehen; ist das Wasser Kathode und der Nernststift Anode, so entstehen hauptsächlich Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure.[1])

Bei der Elektrolyse einer Chlorammonlösung bilden sich am negativen Pol Tropfen von Chlorstickstoff.[2]) Bei der Elektrolyse des in wasserfreier Flußsäure gelösten Ammoniumfluorids wird an der Anode Fluor erhalten.[3]) Bei der Elektrolyse von Chlorammonium in flüssigem Ammoniak bei — 60 bis — 80° scheidet sich am positiven Pol Chlor ab, das bei dieser Temperatur aufs Ammoniak nicht einwirkt, am negativen nur Wasserstoff.[4])

Elektrolysiert man eine Lösung von Ammonjodid in Azeton, so findet man an der Kathode eine Abscheidung von Ammoniak und Wasserstoff.[5])

Es liegen Untersuchungen über die Zersetzungsspannung von Ammonsalzen[6]), ferner über die kathodische Erzeugung von Ammoniumamalgamen vor.[7])

Auf der Feststellung, daß man an einer rauhen Kupferfläche verdünnte Salpetersäure kathodisch quantitativ zu Ammoniak reduzieren kann, beruht eine einfache Methode der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.[8])

B) Phosphor.

Weder die Elektrolyse wässeriger Lösungen, noch geschmolzener Phosphorverbindungen eignet sich zur Phosphordarstellung.

In einer elektrolysierten Lösung von K_2HPO_4 entstehen Phosphormonopersäure, H_3PO_5, und Perphosphorsäure, $H_4P_2O_8$, wobei an der Anode fortwährend Ozon entsteht. Um eine möglichst gute Ausbeute an dem Persalz zu erhalten, elektrolysiert man eine 2-molare Lösung, der man 232 g/Liter KF und 4 g/Liter K_2CrO_4 zusetzt, bei Verwendung von Platinelektroden. Im günstigsten Falle beträgt die Ausbeute an Perphosphat 64%, die an phosphormonopersaurem Kalium unter denselben Umständen 7%.[9])

80. Die Sauerstoffgruppe.

A) Sauerstoff.

Der anodisch abgeschiedene Sauerstoff bildet mit den unlöslichen Anoden Sauerstoffverbindungen. Die je nach dem Metall, dessen Vorgeschichte, der Natur des Elektrolyten sehr verschiedene Stabilität und auch andere Eigenschaften dieser Oxyde bedingen die Größe der Hemmungen, welche die anodische Sauerstoffentwicklung erleidet. Die hierbei auftretenden, sehr mannigfaltigen Verhältnisse finden sich im Kap. 36 und 37 bei der Besprechung der anodischen Überspannung, ferner im Kap. 17, 18 und 22 bei der Behandlung der Passivitätserscheinungen ausführlich erörtert.

Die Zersetzungsspannung der Lösungen der verschiedenen Säuren und Basen an glattem Platin — die Entwicklung von Bläschen von Wasserstoff und Sauer-

---

1) A. Makowietzki, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 217. 1911.

2) Kolbe, Ann. d. Pharm. **64**. 236. 1847.

3) Ruff und Geisel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2677. 1903; vgl. auch Warren, Chem. News **55**. 289. 1867.

4) Moisson, C. R. **133**. 713. 1901.

5) Levi und Voghera, Gazz. chim. ital. **35**. 277. 1905.

6) M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 299. 1891.

7) M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **5**. 467. 1890; A. Coehn, Ztschr. f. anorg. Chem. **25**. 425. 1900; **38**. 198. 1904; Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37**. 811. 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 591. 1902; W. Kettembeil, Ztschr. f. anorg. Chem. **38**. 213. 1904.

8) G. Vortmann, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2798. 1890; K. Ulsch, Ztschr. f. Elektrochem. **3**. 546. 1897; L. H. Ingham, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**. 1251. 1904; W. H. Easton, ebenda **25**. 1042. 1903.

9) Fr. Fichter und J. Müller, Helv. chim. Acta **1**. 297. 1918; **2**. 3. 1919.

stoff — beträgt im Mittel 1,68 Volt.[1]) Die Entladung von H˙ und OH′ beginnt bei viel kleineren Spannungen, sie ist bereits bei einer Klemmspannung von 5 Millivolt nachgewiesen worden.[2])

Überlagert man einer in H_2SO_4 oder NaOH eintauchenden Platinanode, die mit konstanter Gleichstromdichte Sauerstoff entwickelt, einen Wechselstrom wachsender Stärke, so kann man das Anodenpotential unter Fortdauer der Sauerstoffentwicklung bis unter das Potential der reversiblen Sauerstoffentwicklung herunterdrücken. Die kathodische Komponente des Wechselstroms wirkt nämlich reduzierend auf die durch den Gleichstrom gebildeten Platinoxyde.

Bei der elektromotorischen Betätigung des Sauerstoffs oberhalb seines Gleichgewichtspotentials treten zwei verschiedene Oxyde auf. Das Zwischen 2,0—1,5 Volt elektromotorisch wirksame Platinoxyd enthält jedenfalls mehr Sauerstoff als PtO_3, zwischen 1,5 und 1,23 vermittelt das Platintrioxyd die Entwicklung von Sauerstoff, der in der Elektrodenoberfläche gelöst zu denken ist. Die unterhalb 1,23 Volt beobachtete Sauerstoffentwicklung kommt wahrscheinlich zustande durch die Reaktion: $H_2O_2 + O \rightleftarrows H_2O + O_2$. Das für diese Reaktion erforderliche H_2O_2 wird durch den überlagerten Wechselstrom an der Anode gebildet.[3])

Die zur Wasserzersetzung dienenden Apparate wurden bereits auf S. 487 besprochen.[4])

Mit Hilfe eines Funkens zersetzten bereits Paetz von Troostwyk und Deimann[5]) Wasser, mit Hilfe einer Säule zuerst Nicholson und Carlisle.[6])

Bei der Wasserzersetzung tritt vielfach Ozon auf.[7]) An glatten Platinanoden in saurer Lösung läßt sich sogar ein stark ozonhaltiger Sauerstoff gewinnen, während in alkalischer Lösung an Platin nur wenig, an Nickel überhaupt kein Ozon gebildet wird.[8]) Will man einen möglichst ozonreichen Sauerstoff erzeugen, so elektrolysiert man Flußsäure[9]) oder Schwefelsäure mit einer möglichst hohen Stromdichte bei Verwendung einer entsprechend gekühlten Platinanode. Bei einer Elektrolyttemperatur von 0°, der außerordentlich hohen Stromdichte von 200 Amp./qcm wurde bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,170 sogar Sauerstoff gewonnen, der 28% Ozon beigemengt enthielt.[10]) Ein noch höherer Ozongehalt wird erreicht, wenn man an die Zelle parallel zum elektrolysierenden Gleichstrom auch Wechselstrom anlegt.[11]) Vermutlich vermindert der Wechselstrom

---

[1]) M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 299. 1891.

[2]) A. P. Sokolow, Wied. Ann. **58.** 209. 1896.

[3]) G. Grube, Ztschr. f. Elektrochem. **24.** 237. 1918; vgl. auch O. Reitlinger, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 261. 1914.

[4]) Vgl. auch P. Schoop, Die industrielle Elektrolyse des Wassers, Stuttgart 1904; V. Engelhardt, Die Elektrolyse des Wassers, Halle 1902. Die ältesten zur Wasserzersetzung dienenden Apparate sind von: Daniell, Phil. Trans. **1.** 103. 1839; Daniell und Müller, Pogg. Ann. **64.** 18. 1844; Hittorf, Pogg. Ann. **89.** 177; **98.** 1; **106.** 337 und 513. 1853—1859; G. Wiedemann, ebenda **99.** 182. 1856; Pogg. Ann. **55.** 277. 1842 und Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **93.** 256. 1855, entworfen worden.

[5]) Paetz von Troostwyk und Deimann, Journ. de Phys. **2.** 130. 1789; Pearson, Phil. Trans. **87.** 142. 1797.

[6]) Nicholson und Carlisle, Nicholsons Journ. **4.** 179. 1800; Gilb. Ann. **6.** 340. 1800; Govi, C. R. **105.** 567. 1887; Wollaston, Phil. Trans. **91.** 427. 1801; Gilb. Ann. **11.** 107. 1802; Ritter, ebenda **2.** 154. 1799.

[7]) Schönbein, Pogg. Ann. **50.** 616. 1840.

[8]) A. Coehn und Y. Osaka, Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 98. 1903; vgl. auch E. Fonrobert, Das Ozon, Stuttgart 1916.

[9]) L. Gräfenberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **36.** 360. 1903; vgl. auch R. Kremann, Ztschr. f. anorg. Chem. **36.** 403. 1903; Soret, C. R. **56.** 390. 1863; Mc Leod, Journ. chem. Soc. **49.** 591. 1886.

[10]) F. Fischer und K. Massenez, Ztschr. f. anorg. Chem. **52.** 202 und 229. 1907; F. Fischer und K. Bendixsohn, ebenda **61.** 13 und 153. 1904; C. Harries, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 629. 1911.

[11]) H. v. Wartenberg und E. H. Archibald, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 812. 1911; vgl. auch Reitlinger, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 261. 1914.

die Anreicherung eines höheren, auf das gebildete Ozon zersetzend wirkenden Platinoxyds an der Anode; dieser Wirkung ist es wohl auch zuzuschreiben, daß die gleichzeitige Anwendung des Wechselstroms eine beträchtliche Spannungserniedrigung verursacht.

Die erste Angabe über das Auftreten von Ozon bei der Elektrolyse machte SCHÖNBEIN.[1])

Bei der elektrolytischen Wasserzersetzung kann sich sowohl anodisch wie kathodisch[2]) Wasserstoffsuperoxyd bilden. In beiden Fällen handelt es sich stets um kleine Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen, die auf diesem Wege erzeugt werden.

Das durch Sauerstoffbeladung im Platin erzeugte PtO_3 zerstört das Wasserstoffsuperoxyd[3]), deshalb wird die direkte Bildung dieser Verbindung an einer Platinanode selten wahrgenommen; am ehesten noch bei der Elektrolyse von konzentrierter Kalilauge bei tiefer Temperatur.[4]) Die anodische Wasserstoffsuperoxydbildung wird ferner durch Überlagerung des Gleichstroms durch einen Wechselstrom gefördert.[5])

Bei 0,2 Milliamp./qcm unterschreitenden Stromdichten kann Sauerstoff in einer 1%igen Schwefelsäure an einer Quecksilberkathode anfangs mit theoretischer Stromausbeute zu Wasserstoffsuperoxyd reduziert werden.[6]) Der Gehalt der Lösung an Wasserstoffsuperoxyd kann jedoch 0,3% nicht überschreiten, da diese Verbindung, falls in höherer Konzentration vorhanden, vom Strome zu Wasser reduziert wird. Anwendung von Sauerstoff von höherem Druck ermöglicht, eine größere Anreicherung von Wasserstoffsuperoxyd zu erzielen. So gewinnt man bei einem Druck von 100 Atmosphären eine 2,7%ige Wasserstoffsuperoxydlösung mit 83% Ausbeute.[7])

Viel erfolgreicher als die direkte elektrolytische Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd ist ihre mittelbare Gewinnung[8]) aus den elektrolytisch erzeugten Persulfaten (s. S. 669).

B) Schwefel.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wird anodisch neben Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, Überschwefelsäure ($H_2S_2O_8$), ferner CAROsche Säure (H_2SO_5) gebildet.

Die Überschwefelsäure läßt sich in Gegenwart von Wasser allein elektrolytisch erzeugen. Sie hat eine mit steigendem Schwefelsäuregehalt zunehmende Neigung, in die CAROsche Säure überzugehen, ferner neigt sie zur Reaktion mit dem Wasser und zum Übergang in Schwefelsäure unter Sauerstoffbildung. Beide die Ausbeute der Persulfatdarstellung vermindernde Vorgänge werden durch Temperatur-

[1]) SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. **50.** 616. 1840; vgl. auch MEIDINGER, Ann. d. Chem. u. Pharm. **88.** 64. 1853; SORET, Pogg. Ann. **92.** 304. 1854; **118.** 623. 1863; BAUMERT, ebenda **89.** 63. 1853.

[2]) F. RICHARZ und C. LONNES, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 145. 1896.

[3]) S. TANATAR, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **36.** 199. 1903; vgl. auch F. HABER und S. GRINBERG, Ztschr. f. anorg. Chem. **18.** 37. 1898; F. HABER, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 441, 1051. 1901; Ztschr. f. anorg. Chem. **51.** 361. 1906; R. LUTHER, Ztschr. f. phys. Chem. **36.** 394. 1901; K. BORNEMANN, Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 1. 1903; Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 673. 1909; F. FOERSTER, Ztschr. f. phys. Chem. **69.** 254. 1909; G. GRUBE, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 621. 1910.

[4]) E. H. RIESENFELD und B. REINHOLD, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **42.** 2977. 1909; vgl. auch C. SCHALL, Ztschr. f. Elektrochem. **22.** 422. 1916.

[5]) E. BÜRGIN, Diss. Berlin 1911; G. GRUBE, Ztschr. f. Elektrochem. **24.** 237. 1918.

[6]) M. TRAUBE, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **15.** 2434. 1882; F. RICHARZ und C. LONNES, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 145. 1896.

[7]) F. FISCHER und O. PRIESS, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **46.** 698. 1913.

[8]) W. REICHEL, Diss. München 1912; K. ANDERS, Diss. Dresden 1913; vgl. auch F. HABER, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 485. 1914; C. v. GIRSENWALD, Anorganische Peroxyde und Persalze, Braunschweig 1914. Eine Übersicht über die verschiedenen Methoden der Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd gibt E. B. R. PRIDEAUX, Journ. Soc. Chem. Ind. **37.** 257. 1918.

erhöhung wesentlich beschleunigt, deshalb sucht man bei der Darstellung von Überschwefelsäure die Temperatur tief zu halten. Auch um ein hohes Anodenpotential zu erzielen, das die Gewinnung der Perschwefelsäure begünstigt, wird man die Temperatur niedrig, zumindest unter 30° halten[1]), wobei allerdings eine zu tiefe Temperatur, bei welcher, zumal an stark belasteten Platinanoden, eine störende Sperrschicht auftritt, zu vermeiden ist.[2]) Gleichfalls um das Anodenpotential möglichst hoch zu halten, verwendet man eine glatte, vorher ausgeglühte Platinanode[3]), zumal am platinierten Platin und Palladium die Persulfatbildung vollständig ausbleibt und an rauhem Platin sowie an Iridium nur gering ist.[4]) Die Gegenwart von Chlor- oder Fluorionen, welche auf das Potential der Platinanode erhöhend wirken, begünstigen auch die Gewinnung der Überschwefelsäure, während die Gegenwart freien Alkalis die entgegengesetzte Wirkung ausübt.

Hohe Stromdichte und Schwefelsäurekonzentration befördern die Ausbeute, doch nimmt mit steigendem Säuregehalt auch die Bildung der Caroschen Säure zu, die zum Unterschiede von der Überschwefelsäure durch anodischen Sauerstoff zerstört wird, wodurch ein Teil des gebildeten Persulfats immer wieder verschwindet. Deshalb gibt es ein Optimum der Schwefelsäurekonzentration, die je nach den Versuchsbedingungen zwischen Säuren vom spez. Gew. 1,30 bis 1,45 gefunden wird.[5])

Verfolgt man die Stromausbeute als Zeitfunktion, so findet man erst eine Zunahme, ein baldiges Erreichen eines Höchstwertes, dann eine Abnahme bis zum Nullwert, endlich sogar eine negative Stromausbeute, d. h. daß in der Zeiteinheit mehr Überschwefelsäure zerstört als gebildet wird. Um eine kathodische Reduktion des anodisch gebildeten Persulfats zu verhindern, benützt man ein Diaphragma.[6]) Als günstige Versuchsbedingungen werden Anwendung eines an H_2SO_4 12-n. Elektrolyten, einer Temperatur von 3°, einer Stromdichte von 7 Milliamp./qcm und einer Stromkonzentration von 55 Amp./Liter empfohlen.[7])

Verlegt man die Anode in den Gasraum und sucht nunmehr die verdünnte Schwefelsäurelösung zu zerlegen, so kann man die Bildung von großen Mengen von aktivem Sauerstoff in Form von Überschwefelsäure und Caroscher Säure feststellen, welche die bei der sonstigen Elektrolyse mit derselben Elektrizitätsmenge nach dem Faradayschen Gesetz möglichen Beträge um mehr als das Fünffache, in Gegenwart von Ferrosalzen sogar um das Zwölffache übertreffen. Vermutlich bildet sich im Elektrodengefälle ein besonders wirksames Oxydationsprodukt des Wassers, welches in der benachbarten Lösung aufgefangen wird und darin lange genug beständig ist, um eine außergewöhnliche Oxydationswirkung hervorzurufen.[8])

Die Darstellung der Überschwefelsäure ist zuerst Berthelot[9]) gelungen.

In einem aus wässerigen molekularen Lösungen von Schwefelsäure und Salzsäure bestehenden elektrolytischen System entwickelt sich an der Anode haupt-

---

[1]) M. G. Levi, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 427. 1903.

[2]) K. Elbs und O. Schönherr, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 468. 1895; K. Anders, Diss. Dresden 1913; D.R.P. 237764.

[3]) F. Richarz, Wied. Ann. **24.** 183. 1885; **31.** 912. 1887; K. Elbs und O. Schönherr, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 417, 468. 1895; **2.** 250. 1895.

[4]) A. Bültemann, Diss. Dresden 1905.

[5]) K. Elbs und O. Schönherr, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 471. 1895; E. Müller und H. Schellhaas, ebenda **13.** 260. 1907; H. v. Ferber, Diss. Dresden 1913.

[6]) E. Müller und O. Friedberger, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 230. 1902; vgl. auch A. Altemann, Diss. Dresden 1913; K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **48.** 185. 1893.

[7]) D.R.P. 237764; vgl. auch D.R.P. 137977; E. Müller und E. Emslander, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 752. 1912.

[8]) F. Haber und A. Klemencievic, Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 45. 1914; vgl. auch Mickowetzky, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 217. 1911.

[9]) Berthelot, C. R. **86.** 74. 1878; vgl. auch Schöne, Ann. d. Chem. u. Pharm. **197.** 167. 1879; Brodie, Journ. Chem. Soc. **2.** 293. 1863; Rundspaden, Ann. d. Chem. u. Pharm. **157.** 306. 1870; C. Hoffmann, Pogg. Ann. **132.** 607. 1867; Richarz, Wied. Ann. **24.** 183. 1885; **31.** 912. 1887; Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **21.** 1669. 1888.

sächlich Chlor bis die Konzentration der HCl in der Anodenzelle auf $^1/_{100}$-molekular gesunken ist. Von diesem Punkte ab entwickelt sich vorzugsweise Sauerstoff.[1])

Günstiger als die Elektrolyse von Schwefelsäurelösungen verläuft die der Sulfatlösungen. Namentlich eignet sich die Lösung von Ammonsulfat zur Persulfatdarstellung, die bei einer Stromdichte von 20 Milliamp./qcm und Zimmertemperatur mit einer Ausbeute von 82°/₀ erfolgt.[2]) Da der Elektrolyt im Laufe der Elektrolyse alkalisch wird und Gegenwart von Alkali die Ausbeute ungünstig beeinflußt, setzt man dem Elektrolyten im Laufe der Elektrolyse etwas Säure zu.

Auch das Persulfat des Lithiums[3]), des Kaliums[4]), sowie des Rubidiums und Cäsiums[5]) läßt sich leicht erzeugen. Schwieriger gestaltet sich die Elektrolyse von Natriumsulfat, doch kann auch Natriumpersulfat bei Gegenwart von Flußsäure mit einer Ausbeute von 50°/₀ gewonnen werden.[6])

Die elektrische Oxydation des Natriumthiosulfats zum Tetrathionat erfolgt mit theoretischer Ausbeute; allerdings nur im neutralen Elektrolyten, da das Tetrathionat sowohl in alkalischer wie saurer Lösung zerfällt.[7])

Um aus schwefligsauren Salzen Dithionate zu gewinnen, elektrolysiert man bei möglichst hohem Anodenpotential, das durch kräftiges Vorpolarisieren der Platinanode erreicht wird. Die Darstellung des Dithionats gelingt mit einer Ausbeute von 47°/₀.[8])

Es liegen auch ausführliche Untersuchungen über die Elektrolyse von Hydrosulfit-Bisulfitlösungen vor.[9])

Bei der Elektrolyse von Salzen in flüssigem SO_2 wird an der Kathode meistens Schwefel abgeschieden.[10])

C) Selen.

Die elektrolytische Überführung der Selenite in Selenate gelingt glatt. Zu Beginn der Elektrolyse wird die Kathode von einer Selenschicht bedeckt, welche eine weitere Reduktion des Selenats verhindert.[11])

D) Tellur.

Tellur ist ein Zwitterelement, es vermag sowohl Anionen wie Kationen zu bilden und kann kathodisch wie anodisch in elementarer Form abgeschieden werden.[12]) In konzentrierter Kalilauge löst sich Tellur sowohl anodisch wie kathodisch auf und wird auf der anderen Elektrode zum Teil wieder abgeschieden.[13])

Bei der Elektrolyse 50°/₀iger Schwefelsäure mit einer Tellurkathode sind bei tiefer Temperatur und hoher Stromdichte dem kathodisch entwickelten Wasserstoff beträchtliche Mengen von Tellurwasserstoff beigemengt.[14])

---

[1]) J. A. Muller, Bull. Soc. Chim. **19**. 441. 1916.

[2]) K. Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **48**. 185. 1893; vgl. auch A. Blumer, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 965. 1911.

[3]) C. N. Otin, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 919. 1911.

[4]) E. Müller und O. Friedberg, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 230. 1912.

[5]) A. R. Forster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**. 934. 1899.

[6]) E. Müller und O. Friedberg, a. a. O.

[7]) J. C. Thatcher, Ztschr. f. phys. Chem. **47**. 641. 1904.

[8]) A. Friessner, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 265. 1904.

[9]) K. Jellinek, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 245. 1911; Ztschr. f. phys. Chem. **93**. 325. 1919.

[10]) Bagster und Steele, Chem. News **105**. 157. 1912.

[11]) E. Müller, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4262. 1903.

[12]) M. Le Blanc, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 813. 1905; **12**. 649. 1906; M. Le Blanc und D. Reichinstein, ebenda **15**. 261. 1909.

[13]) Ritter, Münchener Denkschrift, S. 210, 1808; Davy, Gilb. Ann. **37**. 49. 1810; G. Magnus, Pogg. Ann. **17**. 521. 1829; J. C. Poggendorff, ebenda **75**. 349. 1848; E. Müller und R. Nowakowski, ebenda **11**. 931. 1905.

[14]) Ernyei, Diss. Budapest; W. Hempel und M. G. Weber, Ztschr. f. anorg. Chem. **77**. 48. 1912.

Die Elektrolyse einer salzsauren Lösung von Tellurigsäureanhydrid, die mit Ammontartrat versetzt ist, ermöglicht eine quantitative Tellurbestimmung.[1])

E) Polonium.

Um aus den radioaktiven Mineralien das, durch den radioaktiven Zerfall immer wieder entstehende, Polonium abzuscheiden, sind elektrochemische Methoden besonders geeignet.[2]) In der Regel wird das aus den Mineralien gewonnene Radiobleinitrat in ganz verdünnter Salpetersäure gelöst und bei beschränktem Kathodenpotential bei Verwendung einer Goldkathode und Platinanode elektrolysiert.[3]) Das Polonium kann auch anodisch abgeschieden werden.[4])

81. Die Halogene.

A) Chlor.

α) Die Darstellung von Chlor.

Durch Elektrolyse kann man Chlor sowohl aus Salzsäure wie aus den Lösungen von Metallchloriden gewinnen. Je nach den Versuchsbedingungen tritt an der Anode neben Chlor meistens auch mehr oder weniger Sauerstoff auf. Als Anionen für die Sauerstoffentwicklung kommen das ClO' und das OH' in Betracht. Das erstere entsteht infolge Wechselwirkung des abgeschiedenen Chlors mit dem Wasser.[5]) Es bildet sich die Unterchlorigsäure nach der Gleichung: $Cl_2 + H_2O = H^{\cdot} + Cl' + HOCl$. Mit Zunahme der Chloridkonzentration an der Anode sinkt das Verhältnis $\frac{C_{ClO'}}{C_{Cl'}}$ und da zugleich auch das Anodenpotential tiefer wird, so vermindert sich auch die Sauerstoffentwicklung. Der Einfluß der Chloridkonzentration auf die Sauerstoffentwicklung ist so bedeutend, daß unter denselben Bedingungen, unter welchen bei der Elektrolyse einer $^1/_3$-n. Salzsäure $5^0/_0$ der Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung verwendet werden, bei der einer 1-n. Säure die Sauerstoffentwicklung praktisch verschwindet.[6]) Bei der Elektrolyse einer mehr als $23^0/_0$igen Salzsäure kann im entwickelten Chlor auch mit den allerempfindlichsten Methoden Sauerstoff nicht mehr nachgewiesen werden.[7])

Wenn die Anionen ClO' und OH' an einer Chlor entwickelnden Anode entladen werden, so verbleiben nach je einem Atom entweichenden Sauerstoffs $2\,H^{\cdot}$ in der Lösung. Diese wird demnach in der Umgebung der Anode stets sauer sein, wenn die Chlorentwicklung von einer Sauerstoffabscheidung begleitet ist. Säuregehalt der Anodenumgebung und Sauerstoffgehalt des entwickelten Chlors laufen parallel. Bei höherer Temperatur wird die Chlorsäurebildung geringer und die Sauerstoffentwicklung höher.

Auch an Kohlenanoden kann Chlor unter ähnlichen Bedingungen entwickelt werden.[8]) Allerdings gelangt auch bei Benützung eines konzentrierten Elektrolyten nur eine verdünnte Lösung in die Poren der Kohlenanode, wo sie dann der Elektrolyse unterliegt. Es wird also an Kohlenanoden aus einer Chlorionen enthaltenden Lösung mehr Sauerstoff anodisch entweichen als an Platin unter sonst gleichen Bedingungen.

---

[1]) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **34**. 128. 1904.

[2]) St. Meyer und E. v. Schweidler, Wien. Ber. **115**. 697. 1906.

[3]) F. Paneth und G. v. Hevesy, Wien. Ber. **122**. 1048. 1913; M. Wertenstein, Ber. d. Warschauer wiss. Ges. **10**. 771. 1917.

[4]) G. v. Hevesy und F. Paneth, Wien. Ber. **123**. 1619. 1914.

[5]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 597. 1900.

[6]) R. Bunsen, Pogg. Ann. **100**. 66. 1857; G. Pfleiderer, Ztschr. f. phys. Chem. **68**. 63. 1910; F. Haber und S. Grinberg, Ztschr. f. anorg. Chem. **16**. 221, **344**. 1898.

[7]) R. Bunsen, Pogg. Ann. **100**. 66. 1857.

[8]) F. Oettel, Ztschr. f. Elektrochem. **2**. 57. 1895; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 1085 und 1086. 1901; Chem. Ind. 1911, S. 411; B. Young, Diss. Dresden 1911.

Je nach der Art der Kohle bildet sich auf Kosten des anodisch entwickelten Sauerstoffs mehr oder weniger Kohlendioxyd. Bei Verwendung minderwertiger Kohle und erhöhter Temperatur kann das anodisch entwickelte Gas vorwiegend aus CO_2 bestehen.

Vielfach finden bei der Chloralkalielektrolyse auch Anoden aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd Verwendung.

Die anodische Darstellung von Chlor erfolgt meistens gleichzeitig mit der kathodischen Erzeugung von Alkalihydroxyd.

Technisches Interesse veranlaßte das Sammeln außerordentlich weitgehender Erfahrungen über das elektrolytische Verhalten der Alkalichloride. Sie finden sich im Band V dieses Handbuches zusammengestellt, dann bei J. BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie, Bd. II; Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden, Halle 1912; bei R. LUCION, Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden, Halle 1906; bei A. BROCHET, La soude electrolytique, Paris 1909; bei A. ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie, Bd. II, Braunschweig 1916; ferner bei F. FOERSTER, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., usw.[1])

Die Zersetzungsspannung der 1-n. HCl beträgt 1,31 Volt, liegt demnach niedriger als das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Chlorpotential.[2])

Die Stromdichtepotentialkurve der Chlorabscheidung zeigt einen recht komplizierten Verlauf.[3]) Wird ein glatter Platindraht in 1-n. Salzsäure polarisiert, so findet schon unterhalb des reversiblen Chlorpotentials ein deutlicher, an Stärke mit der Polarisierung rasch zunehmender Stromdurchgang statt. Später verläuft die Kurve wagerecht, eventuell sogar abfallend, um dann erst logarithmisch anzusteigen. In Chlornatriumlösung lenkt die Kurve früher um.

Viel glatter, obzwar gleichfalls verzögert, verläuft die Chlorentladung an platiniertem Platin.[4])

Bei der Elektrolyse einer starken Chlorammoniumlösung entsteht an der Anode Chlorstickstoff.[5])

Bei der Elektrolyse von Chloridlösungen in Gegenwart von Alkohol oder Azeton wird Chloroform nur in ganz geringen Mengen gewonnen.[6])

β) Die Darstellung des Hypochlorits.

Werden bei der Elektrolyse der Alkalichloride Kathoden- und Anodenraum nicht getrennt, so tritt bald eine Wechselwirkung zwischen dem kathodisch gebildeten Alkali und dem anodisch entwickelten Chlor ein, es bildet sich unterchlorige Säure nach der Gleichung:

$$Cl_2 + OH' \rightleftarrows Cl' + ClOH \quad ,$$

sowie Hypochlorit:

$$ClOH + OH' = ClO' + H_2O \quad .$$

Während in der Anodennähe vorwiegend Chlor und unterchlorige Säure, in der Kathodennähe Alkali und Hypochlorit vorhanden sind, findet man im Innenraum so gut wie ausschließlich Hypochlorit. In diesem Zwischenraum wird das Hypochlorit am beständigsten sein, denn in der Anodennähe ist die Gefahr der weiteren Oxy-

[1]) Vgl. auch J. NUSSBAUM, Österr. Chem.-Ztg. [II] **21.** 83. 1918.

[2]) M. LE BLANC, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 299. 1891; **12.** 333. 1893; E. BOSE, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 159. 1898.

[3]) E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 573. 1900; **7.** 750. 1901; **8.** 426. 1902; R. LUTHER und F. J. BRISLEE, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 216. 1903; G. PFLEIDERER, ebenda **68.** 49. 1909; vgl. auch SACERDOTI, Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 473. 1911.

[4]) R. LORENZ und H. WEHRLIN, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 473. 1900; F. FOERSTER und E. MÜLLER, ebenda **8.** 575. 1902; **9.** 200. 1903; A. TENNE, Diss. Dresden 1913.

[5]) H. KOLBE, Lieb. Ann. **49.** 393. 1854; H. HOFER, Chem. Ztg. **20.** 478. 1896.

[6]) B. WÄSER, Chem.-Ztg. **34.** 141. 1910.

dation zu Chlorat vorhanden, in der Kathodennähe die der Reduktion. Die letztere läßt sich allerdings mit Hilfe von Chromatzusatz[1]), diesem für die Darstellung von Halogensauerstoffsäuren so wichtigen Kunstgriffe, vermeiden; die Oxydation des Hypochlorits zu Chlorat im Anodenraume hat jedoch zur Folge, daß die Konzentration des Hypohalogenits auch in neutraler Lösung nicht beliebig wachsen kann und noch weniger in stark alkalischem oder gar in saurem Elektrolyten.

Die Hypochloritdarstellung begünstigen hohe Stromdichte, hohes Anodenpotential und niedrige Temperatur. In der Regel elektrolysiert man eine 10%ige Natriumchloridlösung.[2])

Es sind noch zwei weitere Wege der anodischen Zerstörung des Hypochlorits vorhanden. In alkalischer Lösung kann sich chlorigsaures Salz bilden, etwa nach dem Schema:

$$2NaClO \longrightarrow NaClO_2 + NaCl \quad .$$

Auch wenn eine solche Verbindung auftritt, wird sie weit schneller als das Hypochlorit zu Chlorat oxydiert und in der Tat kann die Entstehung von chlorigsaurem Salz bei der Elektrolyse einer alkalischen Chloridlösung nicht nachgewiesen werden.[3])

Der andere Weg, der zur Zerstörung des Hypochlorits führt, ist dessen Zerfall zu Alkalichlorid und Sauerstoff. Dieser Vorgang findet jedoch sogar an einer platinierten Platinanode nur langsam statt. Allein an einer Kobaltoxydanode, sowie in geringerem Maße an einer von Eisenoxyduloxyd, erfolgt der Hypochloritzerfall so prompt, daß bei der Elektrolyse einer neutralen Natriumchloridlösung an der ersteren so gut wie ausschließlich Sauerstoff entwickelt wird.[4])

Am glatten Platin verläuft die Stromdichtepotentialkurve der NaOCl-Elektrolyse in schwach alkalischer Lösung weniger stark gekrümmt als die des Kochsalzes und zeigt einen einfacheren Verlauf.[5])

Eine Übersicht über das ganze Gebiet der Hypochlorite gibt: E. Abel, Hypochlorite und elektrische Bleiche, Halle 1905; W. Ebert und J. Nussbaum, Hypochlorit und elektrische Bleiche, Halle 1910.

γ) Die Darstellung des Chlorats.

Das Anodenpotential, welches die unmittelbare Bildung des Chlorats verlangt, liegt weniger positiv als das der Hypochloritbildung, trotzdem erfolgt, weil eben der Vorgang:

$$Cl' + 6OH' - 6\ominus \longrightarrow ClO_3' + 3H_2O \quad .$$

außerordentlich langsam verläuft, die anodische Chloratbildung stets auf dem Umwege der Hypochloritbildung. Es entsteht zuerst, wie oben geschildert, an der Anode Chlor, infolge dessen Einwirkung auf die Hydroxylionen Hypochlorit, das dann etwa nach dem Vorgang:

$$ClO' + 2O \longrightarrow ClO_3' \qquad \text{(I)}$$

oder

$$6ClO' + 3H_2O - 6\ominus \longrightarrow 6H^{\cdot} + 2ClO_3' + 4Cl' + 3O \qquad \text{(II)}$$

zu Chlorat oxydiert wird. Nur ein Bruchteil der im Verlaufe des Gesamtvorgangs entladenen Chlorionen gelangt zur Chloratbildung, der größte Teil kehrt wieder

---

[1]) E. Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **22**. 47. 1899; vgl. auch F. Foerster, Ztschr. f Elektrochem. **7**. 509. 1901; A. Tenne, Diss. Dresden 1913.

[2]) Vgl. P. H. Prausnitz, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 1025. 1912; **19**. 616. 1913.

[3]) W. Oechsli, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 822. 1903; P. Dolch, Diss. Dresden 1912; B. Carlson und Gelhaar, Chem.-Ztg. 1908, S. 604 und 633; H. Klopstock, ebenda 1909, S. 21; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **23**. 147. 1917.

[4]) A. Brochet, Bull. Soc. Chim. (3) **23**. 611; C. R. **130**. 1624. 1900; F. Foerster und E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 521. 1902; **9**. 205. 1903; A. Tenne, Diss. Dresden 1911.

[5]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 634. 1902.

in den Ionenzustand zurück. Die Chloratbildung gelingt somit nur mit einer beträchtlichen Energievergeudung.

Wesentlich anders verläuft die anodische Hypochloritoxydation zu Chlorat in alkalischer[1]), in neutraler[2]) und in saurer[3]) Lösung, anders an einer platinierten und einer glatten Platinanode.

An einer vorher anodisch vorpolarisierten platinierten Platinanode[4]) wird Hypochlorit nur nach dem Vorgange:

$$ClO' + 2O \longrightarrow ClO_3'$$

oxydiert (primäre Chloratbildung). An einer glatten Platinanode[5]) entsteht gleichzeitig mit dem Chlorat auch Chlorid, ferner verschwindet mehr Hypochloritsauerstoff als im obigen Falle. Hier findet zum Teil auch eine nach Gleichung (II) verlaufende anodische Oxydation des Hypochlorits (anodische Chloratbildung) statt. In saurer Lösung kann der zuletzt geschilderte Vorgang der allein stattfindende sein.

In alkalischer und neutraler Lösung findet übrigens der Übergang des Hypohalogenits in Halogenat durch rasch weiter sich umwandelnde Zwischenprodukte vermittelt statt.

Die Elektrolyse von Chloralkalien kann bei Verwendung eines schwach sauren Elektrolyten, wie das meistens geschieht, und einer platinierten Platinanode Chlorat mit einer Stromausbeute von 99% liefern. Es wird empfohlen, dem anfangs neutralen Elektrolyten, nachdem sich eine erhebliche Hypochloritmenge gebildet hat, so viel Salzsäure zuzusetzen, daß etwa ein Drittel seines Hypochlorits in unterchlorige Säure übergeht, ferner das Lösungsvolumen nicht allzu gering zu wählen.

Um Kaliumchlorat zu erzeugen, elektrolysiert man eine schwach saure oder schwach alkalische, chromathaltige 25%ige Kaliumchloridlösung bei etwa 70°. Ähnlich lassen sich auch $NaClO_3$, $LiClO_3$, $Ca(ClO_3)_2$ und $Ba(ClO_3)$ darstellen, das letztere allerdings nur ohne Chromatzusatz.

Bei der Elektrolyse von Alkalichloriden mit Wechselstrom tritt keine Zersetzung ein, wenn die Stromdichte kleiner als 0,5 Amp./qcm ist. Mit höheren Stromdichten erhält man eine mäßige Menge Hypochlorit.[6])

δ) Die Darstellung des Perchlorats.

Hat man das Kochsalz in schwach saurer oder neutraler Lösung in Natriumchlorat übergeführt und setzt die Elektrolyse fort, so kann man das Chlorat in Perchlorat überführen, was, wenn man von der letzten Phase der Überführung absieht, mit einer Ausbeute von über 90% erfolgt.[7]) Hohes Anodenpotential und niedrige Temperatur sind für die Gewinnung des Perchlorats günstig; an platinierten Anoden sowie in alkalischer Lösung findet sie nur in ganz geringem Maße statt.

Der Reaktionsweg, auf welchem die Oxydation des Chlorats erfolgt, ist wahrscheinlich der folgende: An der Anode werden Chlorationen entladen und liefern Chlorsäure, die dann in Überchlorsäure und chlorige Säure zerfällt; die letztere wird von dem an der Anode gleichzeitig auftretenden Sauerstoff wieder zu Chlorat oxydiert.

---

[1]) F. Oettel, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 474. 1844; F. Foerster, ebenda **9.** 201. 1903; E. Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **22.** 57. 1890.

[2]) P. Prausnitz, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 1025. 1912.

[3]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 11. 1902; **9.** 196. 1903; **10.** 781. 1900; F. Müller und P. Koppe, ebenda **17.** 421. 1911.

[4]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 589.

[5]) F. Foerster und E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 668. 1902.

[6]) A. Coppadoro, Gazz. chim. ital. **35.** 604. 1906; **36.** 321. 1906.

[7]) Stadion, Gilb. Ann. **52.** 218. 1816; H. Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. **41.** 137. 1847; F. Haber und S. Grinberg, Ztschr. f. anorg Chem. **16.** 225. 1897; F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 386. 1898; F. Winteler, ebenda **5.** 49. 217. 1899; **7.** 635. 1901; W. Oechsli, ebenda **9.** 807. 1903.

Die Erzeugung von Kaliumperchlorat gelingt analog der des Natriumsalzes; da das schwerer lösliche Kaliumsalz mit nicht unbeträchtlichen Kaliumchloratmengen verunreinigt ausfällt, so bietet seine elektrolytische Darstellung keine so großen Vorteile als die des Natriumsalzes.

B) Brom.

Das über die Elektrolyse der Chlorverbindungen Gesagte gilt im wesentlichen auch von der von Bromverbindungen.[1])

Die erste Stufe bei der Alkalibromidelektrolyse ist auch hier die Bildung von unterbromiger Säure bzw. Hypobromit, deren Oxydation zu Bromat zwar wesentlich schneller als die analoge Chloratbildung, doch noch immer sehr langsam erfolgt. Die Wege, auf denen die Überführung geschieht, sind von denen verschieden, auf welchen die Chloratbildung vor sich geht. Sie erfolgt in schwach saurer Lösung ausschließlich, in neutraler Lösung wesentlich auf chemischem Wege, d. h. sekundär, in stärker alkalischer Lösung ausschließlich durch anodische Oxydation.[2])

Die Zersetzungsspannung der 1-n. HBr beträgt 0,94 Volt.[3])

Die Stromdichtepotentialkurve der Bromabscheidung verläuft bei Verwendung einer glatten Platinanode[4]) ziemlich stark gekrümmt, obzwar nicht in dem Maße, wie wir es bei der Chlorabscheidung gesehen haben. Dort führte die Polarisation um 0,6 Volt über das Brompotential hinaus, hier nur um 0,3 Volt. Sie wird durch einen Säurezusatz vermindert.

Am platinierten Platin ist nur eine geringe Polarisation wahrnehmbar, die aber, wenn die Platinierung von vornherein mit Sauerstoff beladen wurde, einen größeren Betrag erreichen kann.[5]) Auch hier wird die Bromalkalielektrolyse stets von einer Sauerstoffentwicklung begleitet.

Ähnlich wie die Alkalichlorate werden auch die Alkalibromate gewonnen. Die Herstellung von Natriumbromat erfolgt wesentlich günstiger als die des Kaliumbromats. Bei der Elektrolyse von Bromkalzium wird nur eine verschwindend geringe Menge von Hypobromit gebildet.[6])

Die Darstellung des Bromoforms gelingt durch Elektrolyse einer mit Alkohol versetzten Bromidlösung.[7])

C) Jod.

Die Oxydation des Hypojodits zu Jodat[8]) ist im Gegensatz zu der des Hypochlorits und Hypobromits ein sehr schnell verlaufender Vorgang, insbesondere in einer neutralen Lösung. Sowohl in alkalischer, wie in neutraler Lösung geschieht die Jodatbildung lediglich sekundär und es sind stets nur kleine Mengen von Hypojodit in der Lösung vorhanden.

Die Zersetzungsspannung der 1-n. Jodwasserstoffsäure beträgt 0,52 Volt.[9]) Das Potential der Jodabscheidung aus einer 1-n. KJ-Lösung liegt demnach wesent-

[1]) Vgl. Schlötter, Elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod, Halle.

[2]) H. Pauli, Ztschr. f. Elektrochem. **3**. 474. 1897; H. Kretzschmar, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 808. 1904.

[3]) M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 299; **12**. 333. 1893; F. Bose, Ztschr. f. Elektrochem. **5**. 159. 1898.

[4]) F. Boericke, Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 71. 1905; A. Skrabal, Wien. Ber. **117**. 827. 1908; **120**. 45. 1911.

[5]) F. Foerster und J. Yamasaki, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 331. 1910.

[6]) J. Sarghl, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 149. 173. 1900.

[7]) P. Conghlin, Amer. Chem. Journ. **27**. 63. 1902; E. Müller und R. Loebe, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 409. 1904.

[8]) F. Foerster und K. Gyr, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 215. 1903; F. Herrschel, Diss. Leipzig 1912.

[9]) M. Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **8**. 299. 1891; **12**. 333. 1893; E. Bose, Ztschr. f. Elektrochem. **5**. 159. 1898.

lich niedriger als das der Hydroxylabscheidung aus 1-n. Lauge, so können Jodsauerstoffverbindungen aus neutraler und alkalischer Lösung mit theoretischer Stromdichte dargestellt werden.

Unter Umständen kann jedoch auch die Entladung von Jodionen stark verzögert verlaufen. An glatten Platinanoden, wenn die OH'-Konzentration in der Lösung vorherrscht, Stromdichte und Temperatur hoch sind, kann infolge der Anhäufung von Sauerstoffbeladungen an der Platinoberfläche das Anodenpotential bis auf $\varepsilon_H = + 1{,}3$ Volt hinaufschnellen, bei welchem bereits eine anodische Sauerstoffentwicklung stattfinden kann. Die Elektrolyse jodidarmer, alkalireicher Lösungen kann sogar bei Zimmertemperatur und mäßiger Stromdichte vorwiegend unter Sauerstoffentwicklung verlaufen. Aus neutraler Lösung erfolgt jedoch die Jodabscheidung sogar am glatten Platin und bei fortgesetzter Elektrolyse kaum gehemmt.

Die Herstellung von Kaliumjodat erfolgt durch Elektrolyse einer 25%igen Jodkaliumlösung bei Verwendung einer mit 10 Milliamp./qcm belasteten glatten Platinanode. Wesentlich ist die Anwesenheit von etwa 2% Kaliumchromat[1]), um die kathodische Reduktion des Jodats, die ja viel leichter als die des Bromats oder gar des Chlorats erfolgt, zu verhindern.

In alkalischer Lösung kann das Alkalijodat an glattem Platin mit ziemlich guter Ausbeute zu Perjodat weiter oxydiert werden. Große Stromdichte, hohes Anodenpotential und tiefe Temperatur sind dem Vorgange günstig.[2])

In neutraler oder saurer Lösung erfolgt die Oxydation der Jodate nur an Bleisuperoxydanoden. Bei Verwendung einer solchen und einer Stromdichte von $^1/_1$ Amp./qcm läßt sich bei Zimmertemperatur Überjodsäure mit einer hohen Stromausbeute gewinnen.[3])

Verlegt man die Anode in den Gasraum und elektrolysiert man nunmehr eine Jodkaliumlösung, so scheidet sich an der Grenzfläche des Elektrolyten gegen den Gasraum Jod in einer Menge aus, wie es das Faradaysche Gesetz fordert.[4])

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlor- und Bromjod entsteht an der Anode Chlor bzw. Brom, an der Kathode Jod.[5])

Jodoform wird durch Elektrolyse einer etwa 15% KJ, 5% Na_2CO_3 und 15% Alkohol[6]) oder statt des letzteren Azeton[7]) enthaltenden Lösung gewonnen.

D) Elektroanalytische Bestimmung und Trennung von Chlor, Brom und Jod.

Ione der Halogene können als Halogensilber auf ein Silberdrahtnetz anodisch niedergeschlagen und so quantitativ bestimmt werden.[8]) Allerdings kann eine genaue Chlorbestimmung auf dem Wege nicht erfolgen. Gegen Ende der Halogenabscheidung bilden sich kleine Mengen von Hypochlorit und Chlorat und es entsteht dann an der Anode etwas Silberoxyd, auch geht etwas Silber in Lösung, das,

---

[1]) E. Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **22.** 47. 1899.

[2]) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 509. 1901; **10.** 49. 1904.

[3]) E. Müller und O. Friedberger, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35.** 2655. 1902.

[4]) Klüpfel, Ann. d. Phys. **16.** 574. 1905; vgl. auch E. Bose, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 588. 1904; Gubkin, Ann. d. Phys. **32.** 114. 1887.

[5]) E. Brunner und E. Bekier, Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 368. 1912.

[6]) K. Elbs und W. Herz, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 113. 1897; F. Foerster und W. Meves, ebenda **4.** 268. 1897.

[7]) H. Abbott, Journ. f. phys. Chem. **7.** 84. 1903; J. E. Teeple, Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 170. 1904. Über die elektrochemische Reduktion organischer Halogenverbindungen vgl. K. Brand, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 669. 1910.

[8]) G. Vortmann, Monatshefte f. Chem. **15.** 280. 1894; **16.** 674. 1895; vgl. auch Th. P. Mc Cutcheon, Journ. Amer. Chem. Soc. **29.** 1445. 1907. Über die Rolle des Silberpotentials bei der Halogenbestimmung vgl. J. H. Reedy, Sill. Journ. **40.** 281. 1915; Journ. Amer. Chem. Soc. **41.** 1898. 1919.

zum Teil mit Chlor verbunden, in der Lösung verbleibt, zum Teil kathodisch niedergeschlagen wird.[1]

Auch die Elektroanalyse von Alkalichloriden mit Hilfe einer rotierenden Silberdrahtnetzanode und einer Quecksilberkathode liefert nur annähernde Resultate.[2]

Was die Trennung der einzelnen Halogene voneinander betrifft, so können etwa gleiche Mengen von Brom und Jod nebeneinander in saurer oder neutraler Lösung genau bestimmt werden, nicht aber kleine Mengen von Jod neben viel Brom.[3]

Auch in schwach alkalischer Lösung gelingt die genaue Trennung von Alkalibromid und Alkalijodid dadurch, daß man das Jodid quantitativ elektrolytisch in Jodat überführt und dieses oxydimetrisch bestimmt. Die quantitative Überführung ins Jodat ohne eine gleichzeitige Bromatbildung erfolgt an einer kathodisch vorpolarisierten, platinierten Anode in etwa 24 Stunden. Ein geringer Chromatzusatz verhindert die kathodische Reduktion des gebildeten Jodats.[4]

E) Fluor.

Im Gegensatz zu den übrigen Halogenen, die mit den Hydroxylionen unterhalogenige Säure bilden, reagiert Fluor bereits mit dem geringen Hydroxylionengehalt des Wassers momentan unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Fluorionen. Deshalb entstehen bei der Elektrolyse von Fluorsalzlösungen keine Fluorsauerstoffverbindungen, sondern es tritt an der Anode lediglich Sauerstoff und Ozon auf.

Das elementare Fluor wird durch Elektrolyse der wasserfreien Flußsäure gewonnen, der als Leitsalz saures Fluorkalium[5] oder Fluornatrium[6] zugesetzt ist. Als Elektrolysiergefäß dient ein U-Rohr aus Kupfer, als Elektroden Platiniridiumbleche, die Versuchstemperatur beträgt -23^0. Das abgeschiedene Fluor entweicht in Gasform.

---

[1] Vgl. F. A. Gooch und H. L. Read, Ztschr. f. anorg. Chem. **64**. 287. 1909 und die theoretische Behandlung der Genauigkeit der Halogensilberbestimmung von A. H. W. Aten, Amsterd. Proc. **19**. 653. 1916; Ztschr. f. phys. Chem. **92**. 3_0. 1918.

[2] E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**. 890. 1902; E. Hildebrand, ebenda **29**. 447. 1907; **29**. 1445; Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 10. 1908; **15**. 243. 1909; **16**. 836. 1910; H. S. Lukens und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**. 1455. 1907; J. S. Goldmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**. 1468. 1910; **33**. 35. 1911; H. St. Lukens, ebenda **35**. 1472. 1913.

[3] H. Specketer, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 452. 1897.

[4] E. Müller, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35**. 950. 1902.

[5] H. Moissan, Ann. Chim. et Phys. (6) **12**. 472. 1887; C. R. **128**. 1543. 1899; vgl. auch C. Poulenc und Meslans, Rev. gén. de l'acétylène, S. 230, 1900; O. Ruff und Geisel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2677. 1903; O. Ruff, Ztschr. f. angew. Chem. **20**. 1217. 1907; G. Gallo, Atti R. Acc. d. Linc. Roma **19**. I. 206. 1910. Über erfolglose Versuche, Fluor durch Schmelzflußelektrolyse zu gewinnen, siehe Fremy, C. R. **40**. 965. 1855.

[6] W. L. Argo, F. C. Mathers, B. Hunnister und C. O. Anderson, J. of Phys. Chem. **23**. 348. 1919.

Die Akkumulatoren.

Von G. v. HEVESY.

(Die Literatur ist bis zum Ende des Jahres 1919 berücksichtigt.)

Galvanische Elemente, welche die wiederholte Aufspeicherung und Abgabe von elektrischer Energie lediglich durch Stromzufuhr bzw. -entnahme ermöglichen, werden Akkumulatoren genannt. Bei den übrigen, sogenannten Primärelementen werden die Reaktionsteilnehmer, durch deren Verschwinden die elektrische Energie erzeugt wird, nicht innerhalb der Zelle elektrochemisch zurückgebildet, sondern von außen erneuert. So vereinigen sich in der Knallgaskette immer frisch zugeführter Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser und das im DANIELLschen Element verbrauchte Zink wird nicht innerhalb der Zelle elektrochemisch regeneriert, sondern durch frisches Metall ersetzt. Die Akkumulatoren, die Sekundärelemente, können dagegen immer wieder entladen werden ohne äußere Zufuhr der verbrauchten Reaktionsteilnehmer, da diese durch den Ladevorgang innerhalb der Zelle immer wieder zurückgebildet werden.

1. Der ideale Akkumulator.

a) Die erste Bedingung, die vom Akkumulator verlangt wird, ist die der völligen Reversibilität.

Der Ladungsvorgang soll keine größere Spannung beanspruchen als die, mit der sich der Sammler entladet. Dann dürfen weder am positiven noch am negativen Pol Vorgänge stattfinden, die mit chemischer Trägheit belastet verlaufen, noch dürfen nennenswerte Konzentrationsverschiebungen im Elektrolyten während des Ladungs- oder Entladungsvorganges stattfinden. Im ersteren Falle tritt eine chemische, im letzteren eine Konzentrationspolarisation auf, von denen jede genügt, um die Reversibilität zu vereiteln. Der mehr oder minder weitgehend gehemmte Verlauf der meisten Elektrodenvorgänge und die meist stattfindende Konzentrationsänderung der potentialbestimmenden Ionen in der Elektrodenumgebung während des Ladungs- und Entladungsvorganges ist ja eine der zahlreichen Schwierigkeiten, welche der Konstruktion eines idealen Sammlers entgegenstehen.

b) Der Akkumulator soll sich nicht von selbst entladen.

Außer durch mangelhafte Isolation, die einen Kurzschluß ermöglicht, kann eine unerwünschte Entladung des Sammlers auch dadurch entstehen, daß Elektrodensubstanz und Elektrolyt spontan verlaufende, also keine leitende Verbindung zwischen den Elektroden verlangende Reaktionen eingehen. Je löslicher die Reaktionsteilnehmer im Elektrolyten sind, desto leichter gelangen sie zum entgegengesetzten Pol, wo sie eventuell abgeschieden oder zerstört werden.

In einem Sammler, der aus Bleisuperoxyd, Schwefelsäure und Zink aufgebaut ist, gelangt trotz der geringen Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure ein wenig von dieser Substanz zur Zinkelektrode, es scheiden sich an dieser Spuren von Blei aus, die zur baldigen Zerstörung der Zinkplatte führen. Im Bleiakkumulator wieder gelangt Plumbisalz von der Umgebung der Bleisuperoxydelektrode in die der Bleielektrode und wird dort zu Plumbosalz reduziert, d. h. zerstört.

Aus dem obigen Grunde ist es erwünscht, daß das Plattenmaterial bzw. dessen Reaktionsprodukte im Elektrolyten unlöslich seien.

Notgedrungen tritt eine freiwillige Entladung solcher Systeme ein, in welchen positiver und negativer Pol von zwei verschiedenen Elektrolyten umspült werden. Diaphragmen, die in solchen Fällen stets verwendet werden, können zwar die Vermischung der zwei Lösungen wesentlich erschweren, ohne sie jedoch dauernd zu verhindern. Wandert etwa im Daniellschen Element Kupfersulfat zum Zinkpol, so wird sich die Zinkelektrode spontan mit Kupfer überziehen und dadurch die Selbstentladung des Sammlers erfolgen. Deshalb darf der Akkumulator nur einen Elektrolyten enthalten.

c) Hohe Kapazität ist eine weitere wichtige Bedingung des guten Akkumulators.

Der Sammler soll bei vorgeschriebenem Gewicht oder eventuell bei vorgeschriebenem Volumen eine möglichst hohe Zahl von Amperestunden aufzunehmen und abzuliefern vermögen. Niedriges elektrochemisches Äquivalent, d. h. kleines Atomgewicht und hohe Wertigkeit, ferner ein geringes spezifisches Gewicht der Reaktionsteilnehmer, insbesondere der Elektrodensubstanzen, sind einer hohen Kapazität günstig; Größe der aktiven Oberfläche der Elektroden und somit konstruktive Faktoren sind gleichfalls von entscheidendem Einflusse.

Der ideale Akkumulator soll seine große Kapazität auch beim Laden bzw. Entladen mit hoher Stromdichte behalten. Dasselbe gilt von der vierten Anforderung an einen guten Akkumulators, welche die E.K. des Systems betrifft.

d) Die E.K. des Sammlers soll möglichst groß sein.

Die mäßigen Grenzen, innerhalb welcher sich die elektrochemischen Normalpotentiale bewegen, beschränken an sich schon die Größe der E.K. auf etwa 5 Volt[1]) und es wird dieselbe noch weiter dadurch vermindert, daß die nahe dem negativen Ende der elektrochemischen Spannungsreihe liegenden Elemente wasserzersetzend sind, zumindest mit jedem wässerigen Elektrolyten in spontane Wechselwirkung treten und somit beim Aufbau eines Sammlers nicht in Betracht kommen.

e) Die fünfte Bedingung, die der ideale Sammler zu erfüllen hat, ist ein kleiner innerer Widerstand. Als Elektrolyt kommt deshalb nur die gut leitende wässerige Lösung von Salzen, Säuren oder Basen in Betracht. Die Anwendung der gleichfalls gut leitenden schmelzflüssigen Elektrolyte verlangt ein beständiges Erwärmen des Systems und kommt deshalb, und weil bei erhöhter Temperatur die dauernde mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit des Systems noch schwieriger zu gewährleisten ist als bei Zimmertemperatur, nicht in Betracht.

f) Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen und möglichst wenig Anspruch auf Wartung sind weitere wichtige Bedingungen, die der ideale Sammler zu erfüllen hat.

---

[1]) Das negativste bekannte Normalpotential, das des Rb wird zu − 3,5 Volt (Lewis und Argo, Journ. Amer. Chem. Soc. **32.** 1459. 1910), das positivste, das des Fluors, zu + 1,9 Volt (R. Abegg und Cl. Immerwahr, Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie **4.** [II] 103, 240, 365) geschätzt.

g) Der Akkumulator soll aus möglichst billigen Materialien aufgebaut sein.

Das außerordentlich große technische und wissenschaftliche Interesse, das die Konstruktion eines vollkommenen Sammlers erheischt, veranlaßte zahlreiche Versuche, ihn zu verwirklichen. Es haben jedoch nur zwei Typen eine praktische Anwendung gefunden: der saure Bleiakkumulator und der alkalische Eisensammler.

I. Der Bleiakkumulator.

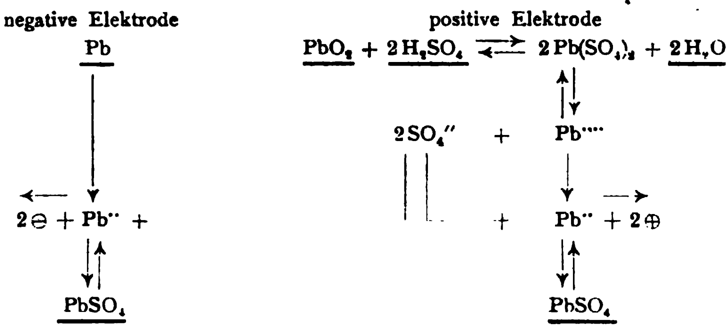
A) Die Theorie des Bleisammlers.[1])

2. Allgemeine Übersicht.

Als negative Elektrode dient im Bleisammler ein massives Gerüst aus Blei, das eine Schicht von feinverteiltem schwammigem Blei trägt. Das Bleigerüst der positiven Elektrode ist mit einer porösen Schicht von Bleisuperoxyd bedeckt. Der Elektrolyt besteht aus etwa 20%iger Schwefelsäure, die infolge der Berührung mit den zwei Elektroden sowohl Plumbosulfat ($PbSO_4$), wie Plumbisulfat [$Pb(SO_4)_2$], gelöst enthält.

Wird dem Sammler Strom entnommen, so verschwindet am negativen Pol eine äquivalente Menge Bleischwamm unter Bildung von Plumbosulfat, das sich auf und zwischen dem noch unangegriffenen Blei niederschlägt.

Am positiven Pol findet der folgende Vorgang statt: Die äquivalente Menge von Plumbiionen wird zu Plumboionen reduziert, es entsteht auch hier wie am negativen Pol $PbSO_4$, das sich in den Poren des Bleisuperoxyds niederschlägt; verschwindende Plumbiionen werden durch Auflösung von Bleisuperoxyd ersetzt. Die Auflösung von einem Mol Bleisuperoxyd zu Plumbisulfat bedarf zweier Mole Schwefelsäure; da aber während der Stromentnahme immer wieder die Reduktion der gebildeten vierwertigen Ionen zu zweiwertigen stattfindet, wird eines der beiden Mole der Sulfatradikale frei und dient zum Ersatz der am negativen Pol dem Elektrolyten entnommenen Sulfationen. Während der Stromentnahme wird demnach dem Elektrolyten Schwefelsäure entnommen und Wasser zugeführt, wie das aus dem folgenden von F. FOERSTER[2]) entworfenen Schema anschaulich hervorgeht:



Durch Zufuhr eines dem entnommenen entgegengesetzten Stromes kann der mehr oder minder entladene Akkumulator in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt, d. h. geladen werden:

An der Eintrittsstelle des negativen Stromes wird Bleisulfat zersetzt und es scheidet sich schwammiges Blei ab. Die frei werdenden Sulfationen wandern der

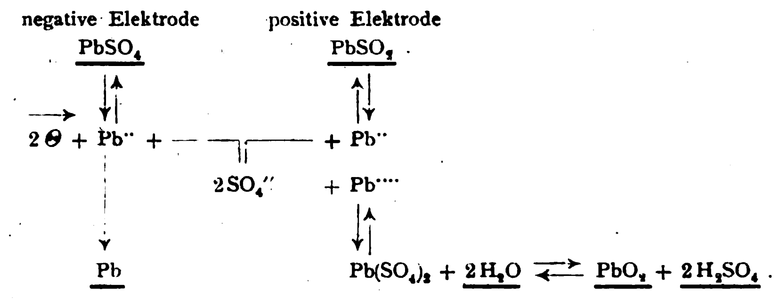
[1]) F. DOLEZALEK, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901; F. FOERSTER, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., Leipzig 1915; M. LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie, 7. Aufl., Leipzig 1919.

[2]) F. FOERSTER, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 203.

positiven Elektrode zu. An dieser findet eine Oxydation der Plumboionen zu Plumbiionen statt, das entstandene Plumbisulfat hydrolysiert und liefert Bleisuperoxyd, das sich in den Poren der positiven Platte niederschlägt. Das dem Elektrolyten entnommene Bleisulfat wird durch Auflösen des beim Entladen gebildeten feinen Bleisulfatniederschlages der positiven Platte ersetzt und dasselbe geschieht an der negativen Elektrode.

Parallel mit dem Verschwinden des beim Entladen gebildeten Bleisulfatniederschlages der Platten werden Sulfationen frei gemacht, die Hydrolyse des Plumbisalzes zu Bleisuperoxyd entbindet wieder Wasserstoffionen, die dann mit den erstgenannten Schwefelsäure bilden.

Folgendes Schema gibt die Vorgänge beim Laden wieder:



Der chemische Vorgang besteht demnach im wesentlichen darin, daß beim Laden des Akkumulators das an den Elektroden vorhandene Bleisulfat einerseits in Superoxyd, andererseits in metallisches Blei verwandelt wird und beim Entladen diese beiden Stoffe wiederum Bleisulfat bilden.

Die Wärmetönung des Vorganges: $Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$ wurde bei Beschickung mit 0,7-n. H_2SO_4 zu 86700 cal. festgestellt.[1]) Berechnet man aus dieser Wärmetönung, unter der hier weitgehend zutreffenden Annahme völliger Verwandlung in elektrische Energie, die elektromotorische Kraft des Akkumulators, so erhält man 1,885 Volt. Diese E.K. setzt sich aus zwei Komponenten, nämlich dem Spannungsabfall an der negativen und der positiven Platte, zusammen.

3. Der stromliefernde chemische Prozeß im Bleisammler.

Dieser wird durch die einfache Gleichung

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

dargestellt.

Die Entstehung von Bleischwamm beim Ladungsvorgang ist direkt sichtbar. Ob sich Superoxyd bildet oder Superoxydhydrat (H_2PbO_3), läßt sich analytisch schwer entscheiden, da das Hydrat sehr leicht unter Wasserabspaltung ins Superoxyd übergeht. Die Messung des Potentials der verschiedenen Bleioxyde beweist jedoch eindeutig die Bildung von Superoxyd. Die gegen eine Zinkelektrode gemessenen[2]) Potentiale ergeben folgende Werte:

$$Pb/Pb_2O - Zn = 0{,}42 \text{ Volt}$$
$$Pb/PbO - Zn = 0{,}46 \text{ ,,}$$
$$Pb/Pb_3O_4 - Zn = 0{,}75 \text{ ,,}$$
$$Pb/H_2PbO_3 - Zn = 0{,}96 \text{ ,,}$$
$$Pb/PbO_2 - Zn = 2{,}41 \text{ ,,}$$

[1]) Tscheltzow, C. R. **100**. 1458. 1885; F. Streintz, Wied. Ann. **46**. 449. 1892.

[2]) F. Streintz, Wied. Ann. **38**. 344. 1889; vgl. auch Strecker, Elektrotechn. Ztschr. 1891, S. 435.

Eine geladene positive Akkumulatorenplatte besitzt gegen Zink eine Potentialdifferenz von 2,4 Volt.

Es steigt bzw. fällt ferner auch die in der aktiven Masse enthaltene Superoxydmenge ziemlich genau proportional mit der durch die Zelle hindurchgegangenen Strommenge.[1])

Die Bildung des Bleisulfats zeigt sich an beiden Elektroden der entnommenen Elektrizitätsmenge proportional.[2]) Zum selben Resultat führt die Bestimmung des Schwefelsäureverbrauchs während des Stromdurchgangs, aus der die Menge des gebildeten Sulfats ermittelt werden kann. W. Kohlrausch und C. Heim[3]) fanden die Bildung von 3,66 g Schwefelsäure — entsprechend der theoretischen Forderung — für 1 Amperestunde Ladung.

Die Wasserbildung im Sinne der obigen Reaktionsgleichung ergibt sich aus Potentialmessungen (siehe S. 684). Wird der Akkumulator zu stark beansprucht, so können neben dem obigen Vorgang andere Reaktionen stattfinden. So kann bei sehr schneller Entladung die Säure in der aktiven Masse so stark erschöpft werden, daß eine Bildung von Sulfat nicht mehr stattfinden kann. Die aktive Masse wird in diesem Falle nur zu Bleihydroxyd oxydiert bzw. reduziert. Der Sammler arbeitet dann mit einem sehr schlechten Nutzeffekt und seine Spannung beträgt nur etwa 1 Volt.

Bei Ladung mit sehr hoher Stromdichte kann die Säure an den Elektroden derart konzentriert werden, daß am positiven Pol Überschwefelsäure, am negativen Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, ja sogar Schwefel entsteht. Die Bildung dieser Stoffe findet jedoch nur unter ganz abnormen Verhältnissen statt.

4. Das Potential der Bleischwammelektrode.

Wird dem Akkumulator Strom entnommen, so kann die negative Elektrizität durch die metallische Verbindung hindurch zum Superoxydpol abfließen, womit die Möglichkeit der kontinuierlichen Entsendung von Bleiionen seitens des Bleischwammes in die Schwefelsäurelösung gegeben ist. Größe der Lösungstension des Bleis und Konzentration der Bleiionen bestimmen die Größe des an dieser Elektrode vorhandenen Potentialsprungs:

$$\varepsilon_{Pb} = 0.0001 \log \frac{P_{Pb}}{P_{Pb^{\cdot\cdot}}}$$

oder

$$\varepsilon_{Pb} = \varepsilon_{0Pb} + 0,028 \log C_{Pb^{\cdot\cdot}}$$

wo ε_{0Pb} das Normalpotential des Bleis, $C_{Pb^{\cdot\cdot}}$ die Konzentration der Bleiionen bedeutet. Die erstere Größe ist bekannt, die letztere, da die Akkumulatorensäure stets mit Bleisulfat gesättigt ist, bei konstanter Temperatur allein von der Säurekonzentration abhängig. Sie läßt sich aus dem bekannten Löslichkeitsprodukt[4]) $[Pb^{\cdot\cdot}][SO_4'']= 106 \cdot 10^{-10}$ und der Sulfationenkonzentration berechnen. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Sulfationenkonzentration nicht etwa dem Schwefelsäuregehalt parallel läuft, sondern mit zunehmender Konzentration der Schwefelsäure die Dissoziation $HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$ immer mehr zurücktritt, so daß die Abnahme der Bleiionenkonzentration mit zunehmender Säurekonzentration eine recht beschränkte ist. In stark konzentrierter Säure findet sogar infolge der

[1]) Ayrton, Lamb und Smith, Elektrotechn. Ztschr. 1891, S. 66.

[2]) J. H. Gladstone und A. Tribe, Elektrotechn. Ztschr. 1891, S. 66; J. H. Gladstone und W. Hibbert, Chem. News 1892, S. 65; Robertson, Proc. Roy. Soc. **50**. 105. 1891; Mugdan, Ztschr. f. Elektrochem. **5**. 23. 1899.

[3]) W. Kohlrausch und C. Heim, Elektrotechn. Ztschr. 1889, S. 327; vgl. auch Aron, ebenda 1889, S. 327.

[4]) M. Pleissner, Über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen in Wasser, Berlin 1907; M. Pleissner und F. Auerbach, Arb. a. d. kaiserl. Gesundheitsamt **26**. 41. 1907.

Bildung von Hydrosulfat eine Zunahme der Löslichkeit mit zunehmendem Säuregehalt statt. Soweit es den Zahlen der Tab. 1[1]) zu entnehmen ist, liegt das Minimum der Löslichkeit des Bleisulfats bei etwa 1,5 g-Mol H_2SO_4 (13—14%).

Tabelle 1.

Säuredichte	% H_2SO_4	g $PbSO_4$ im Liter	Temperatur
1,000	0	0,042	11°
1,000	0	0,046	18°
1,00	ca. 1	0,027	—
1,22	29	0,012	—
1,54	64	0,046	—
1,77	86	0,197	—
1,84	97	0,72	—

In der 29%igen Säure beträgt die Löslichkeit 0,012 g im Liter, demnach sind in ihr, völlige Dissoziation des gelösten Bleisulfats vorausgesetzt[2]), $^1/_{25000}$ Mol Bleiionen pro Liter vorhanden und so beträgt das Potential des Bleis in dieser Lösung, auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen, nach der obigen Gleichung:

$$\varepsilon_{Pb} = -0{,}12^{3)} - 0{,}13 = -0{,}25 \text{ Volt}$$

und das absolute Elektrodenpotential[4]) $Pb/PbSO_4$ in 29%iger H_2SO_4: ges

$$\varepsilon_a = + 0{,}02 \text{ Volt.}$$

Somit trägt das Potential der Bleielektrode kaum zur E.K. des Bleiakkumulators bei.[5])

Die Änderung des Bleipotentials mit der Schwefelsäurekonzentration wurde einerseits durch Messung des Bleipotentials gegen die Wasserstoffelektrode in Lösungen von verschiedenem Säuregehalt bestimmt, andererseits durch die der E.K. der Ketten vom Typus

$$Pb/PbSO_4 \quad . \quad \underset{\text{konz.}}{H_2SO_4}/\underset{\text{verd.}}{H_2SO_4} \quad , \quad PbSO_4/Pb \quad .$$

Tabelle 2.

% H_2SO_4	Bleipotential, bezogen auf eine H-Elektrode bei 15° in Volt
4,86	— 0,269
9,33	— 0,282
19,76	— 0,317
26,36	— 0,339
52,93	— 0,426

Die Zahlen der Tab. 2, die sich auf eine in dieselbe Lösung tauchende Wasserstoffelektrode beziehen, wurden von F. Dolezalek[6]) erhalten, er hat die Messungen mit gewöhnlichen Akkumulatorplatten ausgeführt; mit vollkommen reinen Stoffen würde man vermutlich etwas höhere Werte erhalten.

---

[1]) F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901, S. 80.

[2]) Nach M. Pleissner und F. Auerbach (a. a. O.) ist in rein wässeriger Lösung etwa 10% undissoziiertes Salz vorhanden.

[3]) Abegg, Auerbach, Luther, Sammlung elektromotorischer Kräfte. Halle 1911.

[4]) Wobei $\varepsilon_\varepsilon = \varepsilon_a - 0{,}56$ und $\varepsilon_H = \varepsilon_a - 0{,}27$ angenommen ist.

[5]) Vgl. dagegen J. Langmuir, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **29**. 125. 1916.

[6]) F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901. S. 42.

Tabelle 3.[1])

E.K. der Kette $Pb/PbSO_4$, H_2SO_4/H_2SO_4, $PbSO_4/Pb$.
konz. verd.

% H_2SO_4 an der + Pb-Platte	% H_2SO_4 an der − Pb-Platte	E.K. in Volt
0,2	0,65	0,036
0,2	1,85	0,047
0,2	2,85	0,060
0,2	5,5	0,066
0,2	10,5	0,082
0,2	14,5	0,094
0,2	18,0	0,102
0,2	22,5	0,109
0,2	36,5	0,150
0,2	48,0	0,164
0,2	57,5	0,204
0,2	85,5	0,247
0,2	98,0	0,266

Man hat ferner das Potential von Bleielektroden in verschieden konzentrierter Schwefelsäure gegenüber Merkurosulfatelektroden gemessen, die mit der gleichen Schwefelsäure beschickt waren.[2]) Die so erhaltenen in der Tab. 4 zusammengestellten Zahlen sind von der Konzentration unabhängig, was seine Erklärung darin findet, daß die Merkuroionenkonzentration der Quecksilberelektrode ähnlich groß ist und in nahezu demselben Maße von der Schwefelsäurekonzentration abhängt[3]) wie die Bleiionenkonzentration der Bleielektrode.

Tabelle 4.

% H_2SO_4	Potential der Bleielektrode gegen Merkurosulfatelektroden
6,5	− 0,96 Volt
10,2	− 0,96 „
16,5	− 0,956 „

Endlich hat man die Potentialdifferenz der Bleischwammelektrode bei verschiedenem Säuregehalt gegen eine Zinkelektrode gemessen[4]), welche sich in einem mit konzentrierter Zinksulfatlösung gefüllten Tonzylinder befand, und dabei für die Abhängigkeit dieses Potentials von der Säuredichte die Beziehung:

$$E = 0{,}4775 - 0{,}3245\,(s - s_0)$$

gefunden, wo s die Dichte der Säure und s_0 die Dichte des reinen Wassers bei der Beobachtungstemperatur bedeutet. Diese Potentialdifferenz ist insofern kein einwandfreies Maß der Abhängigkeit des Bleipotentials von der Säurekonzentration, als an der Berührungsstelle der Zinksulfatlösung mit der Schwefelsäure von der Konzentration der letzteren abhängige Potentialunterschiede auftreten. (Über die Messung des Bleipotentials gegen eine Kadmiumelektrode vgl. S. 693.)

[1]) Gladstone und Hibbert, Elektrotechn. Ztschr. **13.** 436. 1892. Den Messungen ist keine Temperaturangabe beigefügt.
[2]) F. Dolezalek, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 538. 1899.
[3]) Vgl. dazu L. Sauer, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 146. 1904; R. Luther und A. C. Michie, Ztschr. f. Elektrochem. **14.** 828. 1908.
[4] F. Streintz, Wied. Ann. **46.** 499. 1892.

5. Das Potential der Bleisuperoxydelektrode.

a) Die Löslichkeit des Bleisuperoxyds und des Plumbisulfats in Schwefelsäure.

Sowohl Bleisuperoxyd wie Plumbisulfat ($Pb[SO_4]_2$) sind, wenn auch unter Umständen nur in äußerst geringem Maße, in Schwefelsäure löslich. Das Plumbisulfat wird durch Elektrolyse kalter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7—1,8 mit einer Stromdichte von 2—6 Amp./qcm dargestellt.[1]) Es neigt sehr stark zur hydrolytischen Spaltung, die Hydrolyse erfolgt in zwei Stufen.[2]) Als Zwischenprodukt bildet sich ein weißes basisches Plumbisulfat von der Formel $PbOSO_4 \cdot H_2O$, das bei genügender Verdünnung der Schwefelsäure unter Superoxydbildung zerfällt. Die hydrolytische Grenzkonzentration des Übergangs: Disulfat — basisches Plumbisulfat ergab sich aus Schüttelversuchen zu 76% H_2SO_4, die des Übergangs: basisches Plumbisulfat — Superoxyd zu etwa 64% und aus Potentialmessungen zu 67% bei 11,5°.

Die Löslichkeit des basischen Plumbisulfats in wässeriger Schwefelsäurelösung nimmt, wie die Zahlen der Tab. 5 zeigen, mit wachsendem Gehalt an Säure rasch zu.

Tabelle 5.

% H_2SO_4	Löslichkeit des basischen Plumbisulfats in Millimol/Liter bei 22°
62	0,00
65	1,8
68	3,0
69	3,9
70	5,3
72	14,1
73	23,3
75	37,2

Die Löslichkeit erreicht bei etwa 75% ein Maximum; beim Übergang zu höheren Schwefelsäurekonzentrationen findet Umwandlung in das neutrale Disulfat statt (vgl. Tab. 6). Die Löslichkeit des letzteren wird zunächst mit wachsender H_2SO_4-Konzentration herabgedrückt, bei etwa 81% erreicht sie ein Minimum und steigt dann infolge überwiegender Komplexbildung wieder an; die Komplexbildung führt wahrscheinlich zur Plumbischwefelsäure[3]), $H_2Pb(SO_4)_3$.

Tabelle 6.

% H_2SO_4	Löslichkeit des Plumbisulfats in Mol/Liter bei 22°
79	40,5
83	23,3
86	23,7
90	49,6
92,6	83,5
92,9	88,2

Die höchste Konzentration freier $Pb^{····}$-Ionen ist in der 76%igen Schwefelsäure, bei der hydrolytischen Grenzkonzentration des Übergangs Disulfat — basisches Plumbisulfat, vorhanden.[4])

---

[1]) K. Elbs und F. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 343. 1900.

[2]) F. Dolezalek und K. Finckh, Ztschr. f. anorg. Chem. **50.** 82. 1906; **51.** 320. 1907.

[3]) W. Esch, Chem.-Ztg. **27.** 297. 1903; vgl. auch Pick und Ahrens in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie III, 2, Halle 1909.

[4]) F. Dolezalek und K. Finkh, Ztschr. f. anorg. Chem. **51.** 320. 1907.

Außer dem kristallinischen Superoxyd gibt es eine amorphe, viel löslichere Modifikation dieser Verbindung, die auch ein um etwa 0,01 Volt höheres Oxydationspotential zeigt und allmählich — namentlich im Licht — in die kristallinische übergeht. Für das amorphe Superoxyd ist empirisch nur ein Löslichkeitspunkt bekannt, nämlich die Löslichkeit in der Schwefelsäure — Grenzsäure, mit der basisches Disulfat und Superoxyd im (hydrolytischen) Gleichgewicht stehen und in der ihre Löslichkeiten einander gleich sind. Die betreffende Säure enthält bei 22° 63% H_2SO_4 und löst 0,82 Millimol PbO_2.

Mit Hilfe dieser Zahl berechnen DOLEZALEK und FINCKH auf Grund theoretischer Überlegungen die Löslichkeitskurve des Peroxyds für kleinere H_2SO_4-Konzentration. Die mit der letzteren überaus rasch abfallenden Löslichkeiten zeigt die folgende Zusammenstellung.

Tabelle 7.

% H_2SO_4	Millimol PbO_2/l bei 22°
63	0,82
62	0,4
55	$7 \cdot 10^{-2}$
46	$8 \cdot 10^{-3}$
37	$5 \cdot 10^{-4}$
26	$1 \cdot 10^{-5}$

Die Löslichkeit des Superoxyds in der Akkumulatorensäure, die jedenfalls nicht konzentrierter als 37%ig ist, soll demnach ganz verschwindend gering sein.

In gewissem Widerspruch mit den obigen Ausführungen stehen Messungen über die Löslichkeit des durch Hydrolyse des Plumbisulfats frisch hergestellten Bleisuperoxyds in Akkumulatorensäure.[1]) Die quantitative Bestimmung der Plumbiverbindungen erfolgte mit Jodkaliumstärkekleister, dabei wurde eine nicht unbeträchtliche Löslichkeit des Bleiperoxyds in der Akkumulatorensäure festgestellt, wie es die Zahlen der Tab. 8 zeigen.

Tabelle 8.

% H_2SO_4	$Pb(SO_4)_2$/l ing. bei 20°	$Pb(SO_4)_2$/l ing. bei 55°
10,19	0,42	0,85
19,61	0,60	0,73

ELBS und RIXON haben auch den Plumbisalzgehalt einer Akkumulatorenzelle von 1200 Amp.St. Kapazität bestimmt und dabei folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 9.

Gehalt an $Pb(SO_4)_2$ in g/l	Gegen Ende der Ladung	Während der Ladung	Im Ruhezustand
in der Akkumulatorensäure	0,14	0,07	0,17

b) Die elektromotorische Betätigung der Bleisuperoxydelektrode.

Während die Frage der Löslichkeit des Bleisuperoxyds in Akkumulatorensäure noch einer endgültigen Klärung bedarf, unterliegt es keinem Zweifel, daß in der die Superoxydelektrode umgebenden Lösung $Pb^{····}$ vorhanden sind und daß von ihrer Konzentration die Größe des Superoxydpotentials abhängt. Die $Pb^{····}$-Konzentration und somit auch das Elektrodenpotential hängt in hohem

[1]) K. ELBS und F. W. RIXON, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 267. 1903.

Maße von der Schwefelsäurekonzentration ab, wie die folgende Überlegung lehrt: Die Lösung um die Elektrode sättigt sich mit $Pb(SO_4)_2$, nun hat dieses eine große Neigung, zu hydrolysieren und es stellt sich das Gleichgewicht:

$$Pb(SO_4)_2 + 4H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2H_2SO_4$$

ein. Da festes PbO_2 vorhanden ist, hat man die Konzentration des $Pb(OH)_4$ konstant zu setzen und es besteht die Beziehung:

$$\frac{C_{Pb(SO_4)_2}}{(C_{H_2SO_4})^2} = \text{konst.}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{(C_{H^{\cdot}})^4} = \text{konst.}$$

Die Zahlen der Tab. 10 zeigen die Potentiale der Bleisuperoxydelektrode des Akkumulators bei verschiedenen Säuredichten gegen eine in gleicher Säure befindliche Wasserstoffelektrode.[1])

Tabelle 10.

% H_2SO_4	Potential des PbO_2, bezogen auf die H-Elektrode bei 0°
4,86	1,610
9,33	1,617
19,76	1,654
26,86	1,682
52,93	1,1801

Bei der Betrachtung dieser Zahlen ist zu berücksichtigen, daß die Bezugselektrode gleichfalls eine beträchtliche Abhängigkeit von der Säurekonzentration zeigt und somit die Zahlen der Kolumne 2 nur die Differenzen der zwei Abhängigkeiten angeben. Einen besseren Einblick in die Änderung des Superoxydpotentials mit der Säurekonzentration gestatten die Zahlen der Tab. 11.[2])

Tabelle 11.

% H_2SO_4 an der − -Platte	% H_2SO_4 an der + -Platte	E.K. der Kette $PbO_2/Pb(SO_4)_2$ ges., H_2SO_4 konz. $/H_2SO_4$ verd., $Pb(SO_4)_2/PbO_2$ ges. bei $T = ?$ in Volt
0,2	0,65	0,054
0,2	1,35	0,072
0,2	2,85	0,095
0,2	5,5	0,107
0,2	10,5	0,134
0,2	14,5	0,150
0,2	18,0	0,158
0,2	22,5	0,168
0,2	36,5	0,215
0,2	48,0	0,281
0,2	57,5	0,359
0,2	85,5	0,573
0,2	98,0	0,643

Während sich das Potential des Bleis, gegen Merkurosulfatelektroden gemessen, von der Säurekonzentration unabhängig zeigt (S. 679), steigt das Superoxydpotential mit steigendem Säuregehalt an, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.[3])

[1]) F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators, S. 42.

[2]) J. H. Gladstone und W. Hibbert, Elektrotechn. Ztschr. 192. 436; vgl. auch Mugdan, Ztschr. f. Elektrochem. 1. 316. 1899.

[3]) F. Dolezalek, a. a. O. S. 43.

Tabelle 12.

% H_2SO_4	Potential des PbO_2 gegen Merkurosulfatelektroden in Volt bei 0°
6,5	0,93
10,2	0,95
16,5	0,99

Die Änderung des Superoxydpotentials mit der H˙-Konzentration ist eben hier größer als die entsprechende Änderung des Quecksilberpotentials.

Die Abhängigkeit des Superoxydpotentials gegen eine Zinkelektrode, die sich in einem mit konzentrierter Zinksulfatlösung gefüllten Tonzylinder befindet, von der Säurekonzentration läßt sich durch die Formel[1] $P_s = 2{,}3275 + 0{,}3925\,(s - s_0)$ darstellen, wo s die Dichte der Säure und s_0 die Dichte des reinen Wassers bei der Versuchstemperatur bedeutet.

Die Abhängigkeit des Bleisuperoxydpotentials von der Säurekonzentration ist größer als die des Bleipotentials und läßt sich aus dieser berechnen und umgekehrt[2]; das Verhältnis der zwei Abhängigkeiten ist für die Akkumulatorensäure von 1,5 nicht sehr verschieden.

Bei der Entladung des Akkumulators werden Plumbiionen zu Plumboionen reduziert. Beim Laden erfolgt wieder die Oxydation von zweiwertigen Bleiionen in vierwertige. Diese Vorgänge können entweder unmittelbar erfolgen, d. h. durch einen direkten Übergang von Elektronen von der Superoxydelektrode an die Ionen bzw. umgekehrt, oder aber durch Vermittlung von Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbeladungen, die sich an einer Superoxydelektrode stets einstellen. Denn einerseits besteht das Gleichgewicht:

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} \quad , \qquad (a)$$

andererseits:

$$2Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftarrows 2Pb^{\cdot\cdot} + O_2 + 2H_2O \quad ; \qquad (b)$$

aus diesen folgt:

$$C_{H_2} = K\frac{(C_{Pb^{\cdot\cdot}})(C_{H^{\cdot}})^2}{(C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}})} \qquad (c)$$

und

$$C_{O_2} = K'\frac{(C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}})^2(C_{OH'})^4}{(C_{Pb^{\cdot\cdot}})^2} \quad ; \qquad (d)$$

setzt man die Gleichung (c) in die Formel des Wasserstoffpotentials[3])

$$E_{H_2} = \frac{-0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_H C_{H_2}}{(C_{H^{\cdot}})^2}$$

ein, so wird:

$$E = \frac{+0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_1 C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Pb^{\cdot\cdot}}} \qquad (e)$$

und dasselbe Resultat gibt notgedrungen die Einsetzung der Gleichung (d) in die Formel für das Sauerstoffpotential:

$$E_{O_2} = \frac{0{,}0002\,T}{4}\log\frac{k_O C_{O_2}}{(C_{OH'})^4} \quad .$$

[1]) F. Streintz, Wied. Ann. 49. 564. 1893.
[2]) F. Dolezalek, a. a. O. S. 47.
[3]) Vgl. F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 159, 165 und 180.

Berücksichtigt man die oben erwähnte Beziehung $C_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = (C_{H^{\cdot}})^4 \cdot$ konst., so geht die Gleichung (e) in:

$$E = \frac{+\,0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k_2 (C_{H^{\cdot}})^4}{C_{Pb^{\cdot\cdot}}}$$

über. Diese Gleichung besagt, daß das Potential der Superoxydelektrode bei gegebener $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration von der $H^{\cdot}$-Konzentration eindeutig bestimmt wird.

Der unmittelbare Ladungsaustausch, dessen Möglichkeit experimentell nachgewiesen ist[1]), und der durch Vermittlung der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffbeladungen stattfindende können auch nebeneinander verlaufen; in welchem Ausmaße die zwei Reaktionswege befolgt werden, ist jedoch unbekannt. (Über die Möglichkeit noch anderer an der Superoxydelektrode stattfindender Vorgänge siehe S. 719.)

6. Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration.

Der stromliefernde Vorgang im Bleisammler ist im Endergebnis durch die Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

gegeben, es muß daher offenbar die elektromotorische Kraft steigen, wenn man die Konzentration der Schwefelsäure vergrößert und die des Wassers verkleinert. In welchem Maße das der Fall ist, lehren folgende Angaben[2]):

Tabelle 13.

Spez. Gew.	% H_2SO_4	E.K. in Volt bei 15°
1,050	7,37	1,906
1,150	20,91	2,010
1,200	27,32	2,051
1,300	39,19	2,142
1,400	50,11	2,233

die durch die Formel $E_Z = 1{,}850 + 0{,}00057 \cdot Z$[3]) gut dargestellt werden, wo Z den Säuregehalt in Gramm pro Liter bedeutet.

Es ist auch möglich, den Einfluß einer gegebenen Konzentrationsänderung der Schwefelsäure auf die E.K. des Bleisammlers mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen quantitativ zu berechnen.

I. Berechnung der E.K. unter Annahme reversibler isothermer Prozesse.

Denken wir uns zwei Akkumulatoren, deren einer (I) mit konzentrierterer, deren anderer (II) mit verdünnterer Schwefelsäure beschickt ist, gegeneinander geschaltet und durch einen äußeren Widerstand geschlossen, so wird das System

$$\overset{-}{Pb}/\underset{\text{konz.}}{H_2SO_4}/\overset{\text{I.}}{PbO_2}/\overset{\text{II.}}{PbO_2}/\underset{\text{verd.}}{H_2SO_4}/\overset{+}{Pb},$$

da die E.K. von I größer ist als von II, einen Strom veranlassen, der II lädt, indem sich I entlädt. Eine chemische Änderung findet dabei im Gesamtsystem nicht statt, doch treten Konzentrationsänderungen auf, denn beim Durchfließen von

---

[1]) G. v. Hevesy und L. Zechmeister, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 151. 1920.

[2]) F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators, S. 9; vgl. auch die Messungen von Gladstone und Hibbert, Elektrotechn. Ztschr. 13. 436. 1892 und von F. Streintz, Wied Ann. 46. 449. 1892.

[3]) F. Streintz, a. a. O.

$2F$ verschwinden in I zwei Mol Schwefelsäure, in II zwei Mol Wasser, wogegen in I zwei Mol Wasser und in II zwei Mol Schwefelsäure frei werden. In dieser Konzentrationsänderung liegt die Quelle der E.K. unseres Systems. Sie ist gleich der bei Durchgang von $1F$ zu gewinnenden elektrischen Arbeit dividiert durch F, also $E = \frac{A}{F}$.

Die E.K. des Systems läßt sich somit unmittelbar bestimmen, wenn wir die Arbeit A kennen, die gewonnen wird, wenn ein Mol Schwefelsäure von I nach II und ein Mol Wasser in entgegengesetzter Richtung übergehen und die folgendermaßen berechnet werden kann: Die Arbeit, welche die Überführung von ein Mol Schwefelsäure von I nach II zu leisten vermag, ist gegeben durch die Differenz der Beimischungsarbeit von ein Mol H_2SO_4 zu II und derjenigen zu I. Zur Berechnung der Beimischungsarbeit denken wir uns die Beimischung derart ausgeführt, daß wir zunächst zu ein Mol Schwefelsäure aus dem Akkumulator so viel Wasser isotherm hinüber destillieren, daß die Schwefelsäure auf gleiche Konzentration mit der Akkumulatorsäure gebracht ist; die so verdünnte Säure können wir dann ohne Arbeitsaufwand oder Arbeitsgewinn dem Sammler beimengen. Sind in der Akkumulatorsäure auf ein Mol Schwefelsäure n Mol Wasser enthalten, so haben wir n g Mol Wasser zu destillieren. Das Wasser der Lösung I bzw. II habe die Dampfspannung p_1 bzw. p_2 und es sei so viel von diesen Lösungen vorhanden, daß trotz der gedachten Destillationsprozesse p_1 und p_2 konstant bleiben. Die Wasserdampfspannung über der Schwefelsäure ist zunächst 0 und wächst dann beim Hinzudestillieren von Wasser kontinuierlich bis zu p_1 bzw. p_2, wir bezeichnen sie in ihren variablen Beträgen mit p. Die Destillationsarbeit pro ein Mol Wasser beträgt dann:

$$R\,T \ln \frac{p_1}{p} \quad \text{bzw.} \quad R\,T \ln \frac{p_2}{p} \quad ,$$

worin R die auf 1 Mol bezogene Gaskonstante bedeutet. Bei Destillation von n_1 bzw. n_2 Mol Wasser gewinnen wir daher eine Arbeit von

$$A_{\mathrm{I}} = R\,T \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p}\, d\,n \quad \text{bzw.} \quad A_{\mathrm{II}} = R\,T \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p}\, d\,n \quad .$$

Die mit Überführung von 1 Mol Schwefelsäure von I nach II verbundene Arbeitsleistung ist daher:

$$A_{\mathrm{II}} - A_{\mathrm{I}} = R\,T \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p}\, d\,n - R\,T \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p}\, d\,n = R\,T \left(n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p\, d\,n \right).$$

Ähnlich kann die Arbeit berechnet werden, die bei der Wasserüberführung vom Sammler II nach dem Sammler I gewonnen wird; sie ist gleich:

$$R\,T \ln \frac{p_2}{p_1} \quad .$$

Drücken wir R im elektrischen Energiemaß aus, führen Briggssche Logarithmen ein und berücksichtigen die Beziehung $E = \frac{A}{F}$, so wird für:

$$\varDelta E = E_2 - E_1 = 0{,}0002\, T \left(n_2 \log p_2 + \log \frac{p_2}{p_1} - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p\, d\,n \right) \quad . \qquad \text{(a)}$$

Dolezalek[1]), der diese Rechnung zuerst ausgeführt hat, gab noch einen zweiten Weg an, um die Abhängigkeit der E.K. des Bleisammlers von der Säurekonzentration zu berechnen.

II. Berechnung der E.K. aus der Beziehung zwischen ihr und der Wärmetönung.

Hier wird von der Wärmetönung ausgegangen, welche den Schwefelsäure- und den Wassertransport begleitet, ferner vom Temperaturkoeffizienten von ΔE.

Die Wärmeentwicklung beim Vermischen von a Mol Schwefelsäure mit b Mol Wasser ist gleich[2]):

$$W = \frac{a\,b}{b + 1{,}798\,a} \cdot 17860 \text{ cal} \quad .$$

Die einen Schwefelsäuretransport vom Sammler I nach II begleitende Wärmeentwicklung ist gegeben durch die Differenz der Beimischungswärme von Schwefelsäure zur Lösung in I und derjenigen in II, die einer Wasserüberführung entsprechende Wärmetönung durch die Beimischungswärme von Wasser zur Lösung in I und zur Lösung in II.

Die Beimischungswärme von 1 Mol Schwefelsäure bzw. 1 Mol Wasser zu einer großen Menge einer Schwefelsäurelösung von a Mol Schwefelsäure und b Mol Wasser ist gegeben durch die partiellen Differentialquotienten von W nach a bzw. b. Bezeichnen wir erstere mit Q, letztere mit Q', so ist:

$$Q = \frac{\delta W}{\delta a} = \frac{17860\, b^2}{(b + 1{,}798\, a)^2} \text{ cal} \quad .$$

$$Q' = \frac{\delta W}{\delta b} = \frac{1{,}798\, a^2}{(b + 1{,}798\, a)^2}\, 17860 \text{ cal} \quad .$$

Die dem stromliefernden Prozeß in unserem System von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren entsprechende Gesamtenergie U ist demnach:

$$U = Q_{II} - Q_{I} + Q_{I}' - Q_{II}' \quad ,$$

wenn wir durch die Indizes I und II die Werte für die beiden Sammler bezeichnen.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie besteht zwischen der Gesamtenergie (Wärmetönung) U, der freien Energie A und ihrem Temperaturkoeffizienten $\frac{\delta A}{\delta T}$ die Beziehung:

$$A = U + T\frac{\delta A}{\delta T} \quad .$$

Berücksichtigt man wieder, daß $E = \frac{A}{F}$ und daß 1 Voltcoulomb 0,239 g/cal äquivalent ist, so wird:

$$\Delta E = \frac{U}{23073} + T\,\frac{\delta \Delta E}{\delta T} \text{ Volt} \quad . \qquad \text{(b)}$$

Sowohl Gleichung (a) wie (b) läßt sich an der Erfahrung prüfen. Die berechneten und gefundenen Zahlen sind in der Tab. 14 zusammengestellt:

[1]) Dolezalek, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 399. 1898; Wied. Ann. 65. 894. 1898; Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901.

[2]) J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, Bd. III, S. 54.

Tabelle 14.
Elektromotorische Kraft von Akkumulatoren verschiedener Säuredichte.

Dichte	% H_2SO_4	n	p in mm Hg	E in Volt bei 0°			
				berechnet		gemessen	
				aus p	aus U	DOLEZALEK	STREINTZ
1,553	64,5	3	0,431	2,383	2,39	2,355	—
1,420	52,15	5	1,297	2,257	2,25	2,253	2,268
1,266	35,26	10	2,975	(2,103)	(2,10)	2,103	(2,103)
1,154	21,40	20	4,027	2,000	2,06	2,008	1,992
1,035	5,16	100	4,540	1,892	1,85	1,887	1,891

Die Messungen DOLEZALEKS sind an einer aus reinem Bleioxyd hergestellten Zelle vorgenommen[1]), die von STREINTZ an einem Tudorakkumulator. Die Werte von $\frac{\delta \Delta E}{\delta T}$ sind aus den Messungen von STREINTZ bekannt (siehe darüber die Ausführungen des Kap. 7).

Die gute Übereinstimmung der obigen Rechnungen mit der Erfahrung, wie auch die nahe Gleichheit der nach der THOMSENschen Formel aus der Wärmetönung berechneten und experimentell gefundenen E.K. (S. 690) beweisen eindeutig, daß der stromliefernde Vorgang im Bleisammler in der Tat durch die Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

dargestellt wird, wobei allerdings reversibel entstehende und verschwindende Zwischenprodukte nicht berücksichtigt sind.

III. Berechnung der E.K. für verdünnte Lösungen.

Für verdünnte Schwefelsäurelösungen, für welche ja die relative Dampfdruckerniedrigung unabhängig von der Konzentration ist, geht Gleichung (a) in die einfache Form[2]):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0{,}0002\,\gamma\,T\left(\log\frac{c_2}{c_1} + 0{,}008\,(c_2 - c_1)\right) \qquad \text{(c)}$$

über, wo c_1 und c_2 die Anzahl Mol Schwefelsäure pro Liter, γ die Anzahl der durch Dissoziation der Schwefelsäure entstandenen Mole Ionen, die sich aus Gefrierpunktsbestimmungen im Mittel zu 2,22, ergibt und N die Zahl der Wassermole (= 55,5 im Liter) bedeutet.

Setzt man in obiger Gleichung für E_1 den gemessenen Wert der E.K. einer mit 1-n. Säure gefüllten Zelle = 1,917 Volt bei 0°, so erhält man für die E.K. eines mit verdünnterer Säure gefüllten Sammlers bei 0° die Beziehung:

$$E_0 = 1{,}917 + 0{,}120 \log c + 0{,}001\,c \qquad \text{(d)}$$

und für Zimmertemperatur annähernd:

$$E_0 = 1{,}92 + 0{,}15 \log c\ . \qquad \text{(e)}$$

Zu der Beziehung (c) führt auch die direkte Anwendung der VAN'T HOFFschen Gleichung für die freie Energie einer Reaktion:

$$EF = RT \ln K - RT \sum \gamma \ln c\ .$$

[1]) R. A. LEHFELD, Elektr. Rev. 43. 618. 1903, hat die von DOLEZALEK gemessene E.K. mit Rücksicht auf den neueren, um 0,34% niedrigeren Wert des Westonelements korrigiert.

[2]) F. DOLEZALEK, a. a. O. S. 35.

wo K die Gleichgewichtskonstante der Akkumulatorreaktion bedeutet und die Summierung der Konzentrationslogarithmen über alle an der Reaktion teilnehmenden Molekelgattungen, an denen die Lösung nicht gesättigt ist, zu erstrecken ist. Hierbei sind die entstehenden Stoffe als positiv, die verschwindenden als negativ zu zählen. Vorausgesetzt ist die vollkommene Dissoziation der reagierenden gelösten Stoffe. Die Reaktionsgleichung lautet dann:

$$PbO_2 + Pb + 4H^{\cdot} = 2Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O$$

und

$$E = \frac{RT}{2} \ln K - \frac{RT}{2} \ln \frac{(Pb^{\cdot\cdot})^2 (H_2O)^2}{(H^{\cdot})^4} ;$$

da $(Pb^{\cdot\cdot})(SO_4'') =$ konst. und $(SO_4)'' = \frac{1}{2} H^{\cdot}$, so folgt:

$$\Delta E = \frac{RT}{2} \ln \frac{(H_2O)_2^2 (H^{\cdot})_1^6}{(H_2O)_1^2 (H^{\cdot})_2^6} . \quad \text{(f)}$$

Nun ist die aktive Masse der Wassers der Dampfspannung p proportional, wir können daher $\frac{(H_2O)_1}{(H_2O)_2} = \frac{p_1}{p_2}$ setzen. Für verdünnte Lösung ist jedoch die durch den gelösten Stoff bewirkte Dampfspannungserniedrigung klein gegen den Absolutwert von p und daher:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_2 - p_1}{p_2} = \frac{\gamma (c_2 - c_1)}{N} ;$$

falls die Dampfdruckerniedrigung der Lösung proportional der Konzentration des gelösten Stoffes gesetzt wird. Dies in Gleichung (d) eingesetzt, führt zu der bereits auf anderem Wege abgeleiteten Gleichung (c).

Um die Gleichung (d) zu prüfen, hat Dolezalek zwei kleine, aus reinem Bleioxyd hergestellte Akkumulatoren in ein mit schmelzendem Eis umgebenes Wasserbad gesetzt. Der eine Akkumulator war stets mit normaler Säure gefüllt, während der andere nacheinander mit 0,4-n. bis herab zu 0,0004-n. Säure beschickt wurde. Der Unterschied der E.K. beider Akkumulatoren wurde durch Kompensation gemessen. Die Meßresultate, sowie die berechneten Werte enthält Tab. 15.

Tabelle 15

Normalität der H_2SO_4	Elektromotorische Kraft bei 0° C	
	gemessen	berechnet
1,000	1,917	(1,917)
0,360	1,863	1,863
0,180	1,828	1,827
0,111	1,802	1,801
0,0505	1,764	1,760
0,0124	1,690	1,687
0,00046	1,488	1,516

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten ist eine sehr gute. Nur bei sehr verdünnter Säure fällt die berechnete E.K. etwas zu groß aus, weil hier die hohe Dissoziation der Säure einen größeren Wert für γ als 2,22 verlangt.

Für noch verdünntere Säuren ist die Voraussetzung für die Ableitung obiger Gleichung, nämlich daß $SO_4'' = \frac{1}{2} H^{\cdot}$, nicht erfüllt, da bei diesen Verdünnungen bereits die Hydrolyse des gelösten Bleisulfats merklich wird. Hier gilt die Beziehung:

$$\Delta E = RT \ln \frac{(Pb^{\cdot\cdot})_1}{(Pb^{\cdot\cdot})_2} + RT \ln \frac{(H^{\cdot})_2^2}{(H^{\cdot}_1)^2} .$$

Diese Gleichung gestattet auch die H·-Konzentration in einer reinen $PbSO_4$-Lösung, d. h. den Grad der Hydrolyse des $PbSO_4$ zu berechnen.[1])

Vermindern wir die Säurekonzentration im Sammler noch unter den der hydrolytischen Spaltung des Bleisulfats entsprechenden Betrag, so hört die Möglichkeit der Sulfatbildung auf und es tritt an ihre Stelle eine Reduktion des Superoxyds und Oxydation des Bleischwamms zu Bleihydroxyd, entsprechend der Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2O = 2Pb(OH)_2 \quad .$$

Die freie Energie dieses Vorgangs ist durch die E.K. des Akkumulators gegeben, wenn derselbe anstatt mit Säure mit verdünnter Natronlauge gefüllt ist, welche mit Bleioxyd gesättigt ist. Sie wurde von Dolezalek zu 0,8 Volt bestimmt.

Es sind demnach 40% (0,8 Volt) der Reduktion der Superoxyds und der Oxydation des Bleischwamms, 20% (0,4 Volt) dem Übergange des Oxyds in Sulfat und 40% (0,8 Volt), also fast die Hälfte, der E.K. einer Schwefelsäurekonzentrationskette, d. h. dem Umstande zu danken, daß die Verdünnung der Schwefelsäure mit einer so großen Energieänderung verbunden ist.

Ebenso wie die E.K. des Bleisammlers dem thermodynamisch berechneten Wert gleich gefunden worden ist, zeigte sich auch eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gefundenen Potential der einzelnen Elektroden des Akkumulators.[2]) Die Übereinstimmung zwischen der gemessenen und berechneten E.K. des PbO_2 bzw. Pb bezogen auf eine in dieselbe Säurelösung tauchende Wasserstoffelektrode zeigt folgende Zusammenstellung:

Tabelle 16.

% H_2SO_4	Dampfdruck in mm Hg bei 0°	Elektromotorische Kraft bei 0°			
		PbO_2–H_2		Pb–H_2	
		gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
4,86	4,55	1,610	1,604	0,269	0,275
9,33	4,45	1,617	1,617	0,282	0,282
19,76	4,02	1,654	(1,654)	0,317	(0,317)
26,36	3,68	1,682	1,678	0,339	0,343
52,93	1,24	1,801	1,791	0,426	0,436

Damit sind weitere eindeutige Beweise erbracht, daß der chemische Prozeß im Bleisammler in der durch die obige Fundamentalgleichung dargestellten Weise verläuft und daß beide Elektroden des Akkumulators, soweit dieser nur virtuell arbeitet, absolut reversibel sind. Wie weit das für die praktische Stromentnahme bzw. -zufuhr zutrifft, wird im Kap. 8 besprochen.

Außer dem Nachweis der Reversibilität geben die in diesem Kapitel mitgeteilten Ergebnisse auch für die praktische Akkumulatorenkonstruktion einen wichtigen Wink. Ein jeder Zusatz zur Akkumulatorsäure, welcher die Wasserdampfspannung derselben erniedrigt und nicht störend in den elektrolytischen Prozeß eingreift, muß die E.K. erhöhen. Allerdings ist es außerordentlich schwierig, einen indifferenten Stoff zu finden, welcher längere Zeit der oxydierenden Wirkung des PbO_2 und der reduzierenden des Bleischwamms standhält. Die Verwendung sehr konzentrierter Schwefelsäure ist wegen des direkten Angriffes auf den Bleischwamm ausgeschlossen. Durch Amalgamieren des Bleis kann man es widerstandsfähiger gegen die konzentrierte Schwefelsäure machen und eine 2,7 Volt übersteigende E.K. erreichen, jedoch auch nur für kurze Zeit.

[1]) Vgl. dagegen M. Pleissner und F. Auerbach, Arb. a. d. kaiserl. Gesundheitsamt **10.** 372. 1904.

[2]) F. Dolezalek, a. a. O.; Mugdan, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 316. 1899; Abbeggs Handbuch der anorganischen Chemie, III, 2, S. 788.

7. Der Temperaturkoeffizient des Bleisammlers.

Auf die Kleinheit des Temperaturkoeffizienten des Bleisammlers läßt sich bereits daraus schließen, daß die nach der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung des Vorganges:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

berechnete E.K. der experimentell gefundenen sehr nahe gleich ist. Im Falle einer 0,7-n. H_2SO_4 ist die Übereinstimmung sogar eine vollständige, so daß hier der Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT} = 0$. In noch verdünnteren Lösungen ist die nach der Thomsonschen Regel berechnete E.K. größer als die experimentell gefundene; aus der Gleichung:

$$E = \frac{U}{23073} + T\,\frac{dE}{dT}$$

ergibt sich demnach für $\frac{dE}{dT}$ hier ein negativer Wert; in konzentrierteren Lösungen wieder ist das Umgekehrte der Fall, so daß hier $\frac{dE}{dT}$ einen positiven Wert annimmt.

Die Gesamtenergie U läßt sich mit Hilfe kalorimetrischer Messungen ermitteln, ihre Unterschiede für verschiedene Säuredichten auch aus der von der Konzentration abhängigen Verdünnungswärme der Schwefelsäure.

In der Tab. 17 sind die $\frac{dE}{dT}$-Werte enthalten, wie sie sich einerseits aus den kalorimetrischen Messungen von Streintz[1]) berechnen, andererseits aus den direkten Messungen desselben Forschers, sowie von F. Dolezalek[2]) ergeben.

Tabelle 17.

Säuredichte	$\frac{dE}{dT}$ in Millivolt		
	berechnet	Streintz	Dolezalek
1,155	0,35	0,33	0,36
1,153	0,32	0,32	0,37
1,237	0,17	0,15	0,25

Während der Temperaturkoeffizient sich von der Säurekonzentration abhängig zeigt, hängt er von der Temperatur gar nicht ab. Die E.K. ist eine lineare Funktion der Temperatur.[3])

Innerhalb der Säuredichten von 1,144—1,173 ist der Temperaturkoeffizient auch durch die empirische Formel[4]):

$$\frac{dE}{dT} = 357 \cdot 10^{-6} - 0{,}64\,(E - 1{,}998)^2$$

darstellbar, im Konzentrationsgebiet von $n = 0{,}1$ bis 0,0005-n. gilt die Gleichung[5]):

$$\frac{dE}{dT} = 0{,}52 \log n + \text{konst. (in Millivolt)}\ .$$

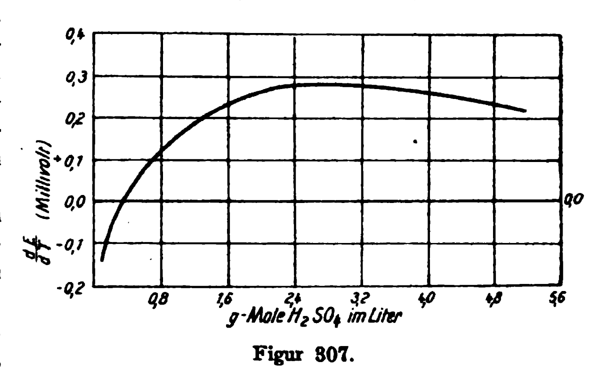
[1]) Streintz, Wied. Ann. **49.** 564. 1893.
[2]) F. Dolezalek, a. a. O. S. 54.
[3]) Streintz, a. a. O., vgl. auch G. Meyer, Wied. Ann. **33.** 278. 1888.
[4]) Streintz, a. a. O.
[5]) Dolezalek, a. a. O.

Die experimentell gefundene Abhängigkeit des $\frac{dE}{dT}$ von der Säurekonzentration, welche das Gebiet zwischen 0,2 und 5-molarer Säure umfaßt, zeigt die folgende Zusammenstellung, die in der Fig. 307 auch graphisch dargestellt ist.

Tabelle 18.

Gramm-Mole im Liter	E bei 20° in Volt	E bei 80° in Volt	$\frac{dE}{dT}$
0,20	1,8215	1,8204	− 0,00011
0,82	1,9219	1,9233	+ 0,00014
1,00	1,8970	1,8984	+ 0,00014
1,29	1,9187	1,9206	+ 0,00019
1,55	1,9325	1,9349	+ 0,00024
1,86	1,9451	1,9479	+ 0,00028
2,13	1,9722	1,9751	+ 0,00029
2,54	1,9818	1,9820	+ 0,00026
3,29	2,0360	2,0385	+ 0,00025
4,02	2,0764	2,0790	+ 0,00026
4,33	2,0932	2,0960	+ 0,00028
5,03	2,1337	2,1358	+ 0,00021

Die $\frac{dE}{dT}$-Werte der Tabelle sind im Konzentrationsintervall 1,6—44-molar nach THIBAUT[1]) um 0,1 Millivolt kleiner als die aus der Wärmetönung berechneten; der Unterschied dürfte davon herrühren, daß der direkte Säureangriff auf den Bleischwamm mit steigender Temperatur ansteigt, die Säuredichte der Elektrodenumgebung und somit auch die E.K. entsprechend sinkt.



Figur 307.

Während eine mit Säure von gebräuchlicher Dichte (1,15) gefüllte Zelle sich dem positiven Temperaturkoeffizienten entsprechend bei Ladung erwärmt und bei Entladung abkühlt, arbeitet ein Sammler, in welchem die Dichte der Säure 1,044 unterschreitet, bei Ladung unter Wärmeabsorption und bei Entladung unter Wärmeentwicklung.

Schaltet man zwei mit sehr verdünnter Säure gefüllte Akkumulatoren gegeneinander und hält den einen auf etwa 10°, den anderen auf 100°, so gewinnt man dadurch ein sehr wirksames Thermoelement[2]), denn der warme Sammler bedarf zu seiner Ladung einer niedrigeren E.K., als sie der kalte Sammler liefert. Im Falle einer $^1/_{1000}$-n. H_2SO_4 erhält man so sogar eine beliebig verwendbare Spannung von 0,6 Volt pro Zelle, man braucht nur abwechselnd erst den einen, dann den anderen Sammler zu erwärmen bzw. abzukühlen. Der hohe innere Widerstand und die geringe Kapazität der mit so verdünnter Säure gefüllten Sammler, wie auch die Tatsache, daß im Gegensatz zum nur virtuell arbeitenden Akkumulator die Ladung und Entladung des praktisch arbeitenden Sammlers nicht reversibel, sondern unter nicht unerheblichem Energieverlust erfolgt, verhindert allerdings die praktische Anwendbarkeit dieses sinnreichen Thermoelements.

[1]) R. THIBAUT, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 880. 1913; siehe auch die älteren etwas verschiedenen Versuchsresultate F. DOLEZALEKS, ebenda 6. 517. 1900.

[2]) F. DOLEZALEK, a. a. O. S. 55.

Der praktisch belastete Bleisammler.

8. Die Irreversibilität des Ladungs- und Entladungsvorganges. Der innere Widerstand.

Bei der praktischen Stromentnahme bzw. Stromzufuhr treten in der Umgebung beider Elektroden des Sammlers Änderungen der Säurekonzentration auf. Beim Entladen verschwindet, beim Laden entsteht freie Schwefelsäure an den Elektroden und die Konzentrationsänderung wird durch Diffusion aus dem Innern des Elektrolyten bzw. umgekehrt ausgeglichen. Nun ist die Diffusion ein langsamer Vorgang, sie erfolgt auch vielfach durch enge Poren der Sulfatdecke hindurch, also unter sehr ungünstigen Bedingungen, daher muß es beim praktisch arbeitenden Sammler stets zu einer Konzentrationspolarisation kommen, wodurch hier Ladung und Entladung im Gegensatz zum virtuell arbeitenden Akkumulator nicht mehr reversibel verlaufen. Bekanntlich sieht man sogar bei der Ladung eines Akkumulators Schlieren von dichterer Säure an den Elektrodenplatten herabfließen und bei der Entladung steigen umgekehrt Schlieren verdünnter Säure längs den Elektroden auf.

Die Konzentrationsänderung der Schwefelsäure an beiden Elektroden zeigt die folgende anschauliche Zusammenstellung[1]):

	Bleielektrode	Superoxydelektrode
Chemische Vorgänge	$1\frac{Pb^{\cdot\cdot}}{2} + 1\frac{SO_4''}{2} + 1\,H^{\cdot}$	$1\frac{SO_4''}{2} + 1\frac{SO_4''}{2} + 2H^{\cdot} + 1\frac{PbO_2}{2}$
	$\downarrow$ $1\frac{PbSO_4}{2}$	$\downarrow$ $1\frac{PbSO_4}{2} + H_2O$
Konzentrationsänderung	$-1\frac{SO_4''}{2}$	$-1\frac{SO_4''}{2} - 2H^{\cdot}$
Überführung	$+0,17\frac{SO_4''}{2} - 0,83\,H^{\cdot}$	$-0,17\frac{SO_4''}{2} + 0,83\,H^{\cdot}$
Gesamte Konzentrationsänderung	$-0,83\frac{H_2SO_4}{2}$	$-1,17\frac{H_2SO_4}{2}$

Das Schema bezieht sich auf den Durchgang von 96500 Coulomb und es werden dabei der Einfachheit wegen als die den Strom transportierenden Ionen der Schwefelsäure $2H^{\cdot}$ und SO_4'' angenommen, während dies in Wirklichkeit wesentlich $H^{\cdot}$ und HSO_4' sind; die Überführungszahl von SO_4'' ist zu 0,17 angesetzt.

An der Bleielektrode ist die Konzentrationsänderung demnach kleiner als an der Superoxydelektrode, wie das auch experimentell festgestellt worden ist.[2]) Die vom Aräometer angezeigte Säuredichte liegt während des Ladens stets unter, während des Entladens stets über der an der Elektrode herrschenden und so fürs Potential maßgebenden.

Während das Potential der Bleielektrode, wie wir sahen (S. 677), von der Säurekonzentration nur wenig abhängt, trifft das für die Superoxydelektrode nicht zu. Mißt man das Potential sowohl der Blei- wie der Bleisuperoxydelektrode gegen Merkurosulfatelektroden (mit 2-n. H_2SO_4 beschickt) bei Ladung und Entladung, so erhält man die in der Fig. 308 wiedergegebenen Kurven[3]), deren Werte sich auf

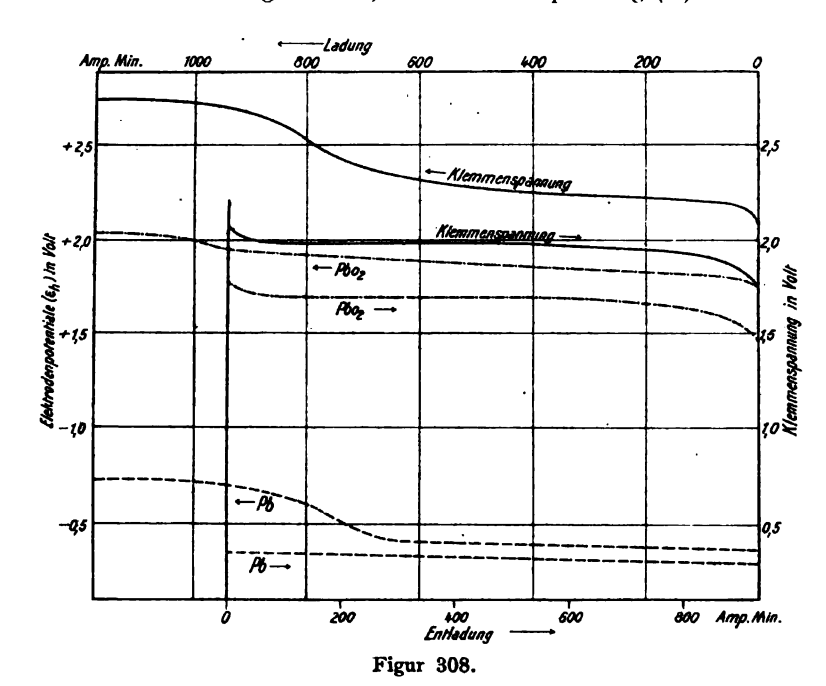
[1]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 209.

[2]) W. Kohlrausch und C. Heim, Elektrotechn. Ztschr. 1889, S. 327.

[3]) Die Figur ist F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, S. 203, entnommen. Die Potentiale der einzelnen Elektroden gegen eine in gleicher Säure befindliche Zinkelektrode wurden bereits früher von F. Streintz, Wied. Ann. **41.** 97. 1890 gemessen und Mugdan, Ztschr. f. Elektrochem. **1.** 312. 1899, hat während des Stromdurchgangs das Potential der positiven

die Normalwasserstoffelektrode beziehen. Man sieht, daß, während die Bleikurven nahe zusammenfallen, an der Elektrode demnach Ladung und Entladung nahe reversibel verlaufen, die Superoxydkurven einen Unterschied von bis zu 0,3 Volt zwischen den Strom abgebenden und aufnehmenden Elektroden erkennen lassen.

Man kann, statt die Einzelpotentiale gegen eine Bezugselektrode zu messen, auch die Klemmenspannung während der Ladung und Entladung unmittelbar vergleichen und erhält dann die zwei ersten, in der Fig. 308 wiedergegebenen Kurven. Hier muß aber berücksichtigt werden, daß Klemmenspannung (K) und die E.K. (E)



Figur 308.

folgendermaßen zusammenhängen: Während der Entladung ist $K = E - J\,W$, während der Ladung $K = E + J\,W$, wo J die Stromstärke, W den inneren Widerstand der Zelle bedeutet. Für Zellen mittlerer Größe beträgt W etwa 0,01 Ohm und ist für größere Zellen mit größerer Elektrodenoberfläche noch wesentlich geringer bis zu 0,0001 Ohm. Im Falle einer Stromstärke von 1 Amp. und der obenerwähnten Zelle beträgt demnach $2\,J\,W$ 0,02 Volt, also nur einen Bruchteil des gesamten Spannungsverlustes, der im wesentlichen von der Konzentrationspolarisation an den Elektroden herrührt.

Der innere Widerstand des Akkumulators ist wiederholt gemessen worden[1]), seine Änderung mit der Zeit zeigen die Zahlen der Tab. 19, die sich auf einen Sammler folgender Dimensionen beziehen[2]): Positive Platte 90 qcm, negative je 133 qcm, Plattenabstand 1,4 cm, und auf eine Entladungsstromstärke von 2,5 Amp. bei 20°.

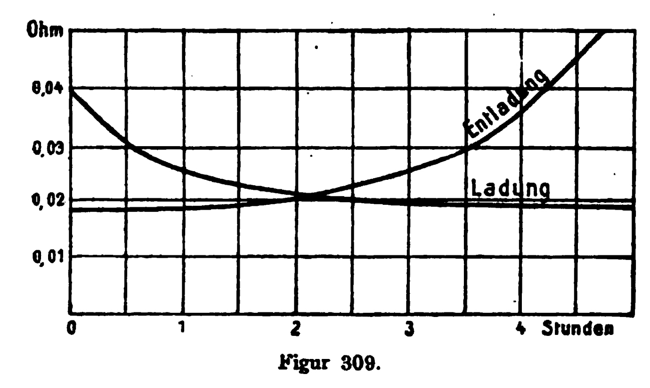
Platte gegen ein stromloses Superoxydplättchen und das der negativen Elektrode gegen ein stromloses Bleischwammplättchen festgestellt. Über die Spannung der einzelnen Platten gegen eine Kadmiumelektrode vgl. L. Lucas, Die Akkumulatoren, 1. Aufl., S. 109.

[1]) Hallwachs, Wied. Ann. **22.** 95. 1884; Häberlein, Wied. Ann. **31.** 393. 1887; Boccali. Elektrotechn. Ztschr. 1891, S. 51; E. Haagn, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 97. 1897; Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 470. 1897; F. Dolezalek und R. Gahl, ebenda **7.** 429 und 437. 1901.

[2]) Dolezalek und Gahl, a. a. O.

Tabelle 19.

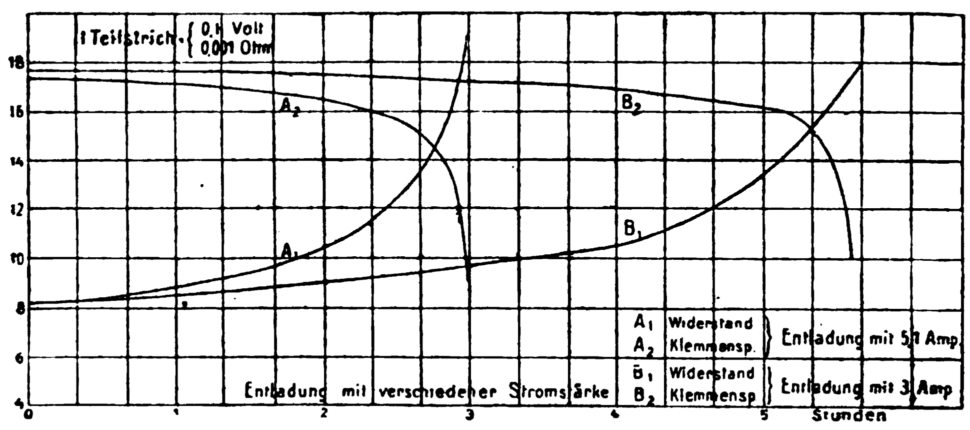
Entladezeit Stunden	Entladezeit Minuten	Widerstand	Klemmspannung
0	—	0,0121	1,98
	15	0,0121	1,97
	30	0,0123	1,96
	45	0,0125	1,96
1	—	0,0129	1,945
	15	0,0134	1,935
	30	0,0141	1,92
	45	0,0148	1,90
2	—	0,0165	1,88
	15	0,0189	1,84
	30	0,0233	1,77



Figur 309.

Ferner zeigt die Fig. 309[1]) die Änderung des Widerstandes eines Sammlers von 2 Amp.-Std. Kapazität mit der Zeit, wenn er mit 0,65 Amp. entladen bzw. mit 0,52 Amp. geladen wird.

Man sieht, daß der Widerstand am Schluß der Entladung ansteigt. Es wurde auch gefunden, daß der Widerstand von Elementen mit Masseplatten, Gitterplatten und Großoberflächenplatten bei gleicher Kapazität nicht wesentlich voneinander verschieden ist und daß sich die Erhöhung des Widerstandes mit fort-



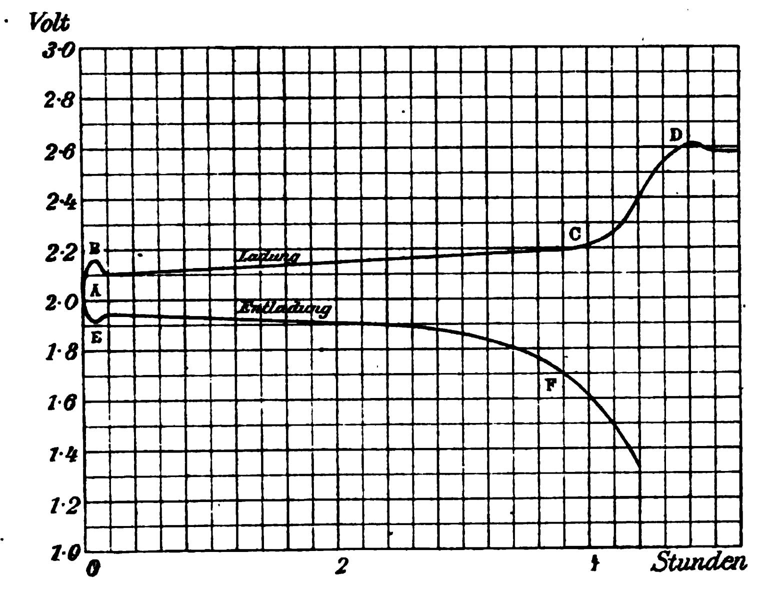
Figur 310.

schreitender Entladezeit hauptsächlich auf die positive Elektrode erstreckt. Von wesentlichem Einfluß auf die Größe des Widerstandes ist die Stärke des Entladestromes. Der Widerstand eines Sammlers während der Gasentwicklung ist nicht wesentlich größer als im Ruhezustande, und beim Übergang von Ladung zur Entladung findet keine schnelle Widerstandsabnahme statt.

[1]) Haagn, Diss. Göttingen 1897; Ztschr. f. phys. Chem. 23. 1. 1897.

Schaltet man den Strom aus, so sinkt der Widerstand allmählich. Die Kurve (Fig. 310[1]), welche diesen Vorgang darstellt, entspricht völlig der Erholungskurve der Spannung, in beiden Fällen handelt es sich ja um die Wiederkehr der ursprünglichen Säurekonzentration in der Elektrodenumgebung. Die Abnahme des inneren Widerstandes bei der Ladung und seine Zunahme bei der Entladung wird teilweise auch dadurch bewirkt, daß bei der Entladung der Zelle die leitenden Blei- und Superoxydteilchen immer dichter mit einer Schicht von nicht leitendem Bleisulfat bedeckt werden, ferner daß die Dichte der gesamten Säure während der Entladung sinkt bzw. beim Laden steigt.

Die stets gegebene Vorschrift, den Akkumulator bis zur Gasentwicklung zu laden, ist eine weitere Quelle der Irreversibilität des Ladungs- und Entladungsvorgangs. Diese Vorschrift bezweckt die Umwandlung auch der letzten Bleisulfat-



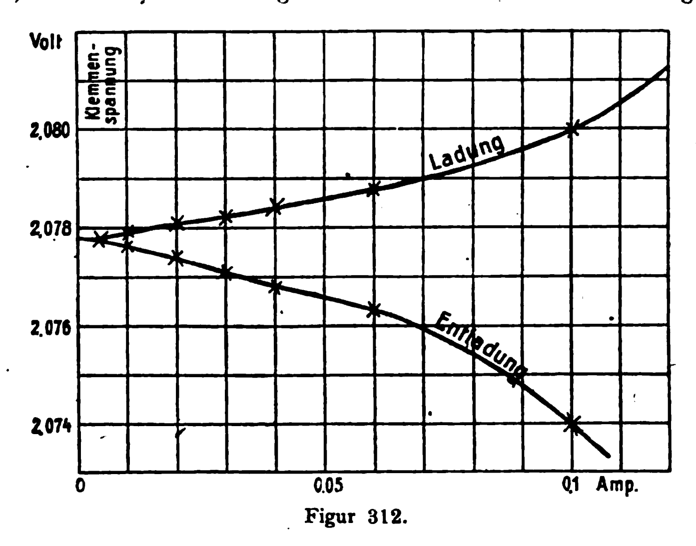
Figur 311.

reste in Bleischwamm bzw. Superoxyd beim Laden, wobei es unvermeidlich ist, daß es auch zu einer gleichzeitigen Zerlegung der Säure kommt; die vorhandenen kleinen Bleisulfatmengen genügen ja nicht mehr, um den gesamten Übertritt der Elektrizität vom Elektrolyten zur Elektrode zu gewährleisten, so daß es zu einer Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung kommen muß; aber auch um die richtige mechanische Struktur der Platten zu erhalten, ist erfahrungsgemäß das Aufladen bis zur Gasentwicklung erwünscht. Dies hat nun zur Folge, daß man dem Akkumulator etwas mehr Strom zuführen muß, als man ihm entnommen hat, dann aber, daß die Ladespannung infolge der Überspannung, welche die elektrolytische Gasentwicklung fordert, höher ist als die Entladungsspannung. Während die Überspannung des Sauerstoffs nur eine geringe ist, muß zur Wasserstoffentwicklung am Bleischwamm eine Überspannung von ungefähr 0,4 Volt aufgewendet werden. Dieser ist das starke Ansteigen der Klemmenspannung der Ladekurve der Fig. 311 zuzuschreiben, die, sobald die Gasentwicklung beginnt, schnell bis zu 2,7 Volt ansteigt.

Aus dem Gesagten folgt, daß mit je geringerer Stromstärke der Sammler geladen bzw. entladen wird, um so geringer der Unterschied zwischen Lade- und

[1]) L. Lucas, Die Akkumulatoren, 2. Aufl. Leipzig 1917, S. 141.

Entladespannung wird. Fig. 312 gibt Messungen[1]) wieder, welche dies auf das Vortrefflichste bestätigen; als Abszissen sind die Lade- bzw. Entladestromstärke, als Ordinaten die Lade- und Entladespannungen aufgetragen. Die Messungen wurden an einem großen Akkumulator von etwa 200 Amp.-Std. Kapazität der Watt-Akkumulatorenwerke (Berlin) ausgeführt, welcher sechs positive und sieben negative Platten von 4 mm Stärke und 28 × 17 cm Größe enthielt, die sich in einem Abstand von je 10 mm befanden. Der innere Widerstand berechnet sich aus der Leitfähigkeit der verwendeten Säure (25%) zu 0,00025 Ohm. Die Spannungsverluste durch den inneren Widerstand betragen daher bei obigen Stromstärken ungefähr 0,00003 Volt, sind also ganz verschwindend klein. Wie Fig. 312 zeigt,



Figur 312.

ist bei einer solchen großen Zelle der Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung bereits bei einer Stromstärke von 0,1 Amp. (Stromdichte 0,0017 Amp./qdm) auf 0,006 Volt, also auf 0,3% der gesamten Spannung gesunken. Bei einem Strom von 0,01 Amp. beträgt der Energieverlust nur mehr 0,0002 Volt, der Sammler ist also bis auf 0,1% reversibel.

9. Wirkungsgrad und Nutzeffekt.

Unter **Wirkungsgrad** verstehen wir das Verhältnis der entladenen **Amperestunden** zu den zur Ladung aufgewandten, unter **Nutzeffekt** das Verhältnis der bei der Entladung gewonnenen **Wattstunden** zu den zur Ladung verbrauchten.

Da am Schlusse der Ladung eine Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff nicht zu vermeiden ist, so ist der Wirkungsgrad stets kleiner als 1. Der Wirkungsgrad fällt mit zunehmender Säuredichte und Stromstärke nur wenig, erst bei sehr hoher Stromdichte wird ein merklicher Bruchteil des Stromes zur Gasbildung verbraucht. Die Größe desselben ist wesentlich bedingt durch die Reinheit der zur Herstellung des Akkumulators verwendeten Materialien (siehe dazu die Ausführungen über die Selbstentladung auf S. 705). Wird z. B. mit Platinsalzen verunreinigte Schwefelsäure verwendet, so kann der Wirkungsgrad auf 0,3 und weniger herunter gehen. In der Regel gewinnt man 94—96% der beim Laden aufgewendeten Strommenge wieder, bei sorgfältigem Arbeiten, namentlich bei Verminderung der Stromstärke gegen Schluß der Ladung, sogar bis 98%. In der Praxis rechnet man

[1]) F. Dolezalek, a. a. O.

bei Lichtbatterien mit einem Wirkungsgrad von 90—97%, bei Pufferbatterien von 94—99%.

Von erheblich größerer Bedeutung als der Wirkungsgrad ist für die Praxis der Nutzeffekt. Bezeichnen wir letzteren mit N, die Lade- bzw. Entladestromstärke mit J_l bzw. J_e, die Lade- bzw. Entladedauer mit t_l bzw. t_e, so ist:

$$N = \frac{\int_0^{t_e} E_e J_e dt}{\int_0^{t_l} E_l J_l dt}$$

oder wenn Ladung und Entladung mit konstanter und gleicher Intensität ausgeführt werden:

$$N = \frac{\int_0^{t_e} E_e dt}{\int_0^{t_l} E_l dt} .$$

Die Werte dieser Integrale werden durch die Fläche dargestellt, welche die Lade- und Entladekurven mit der Abszissenachse und der Ordinatenachse einschließen, wenn die Spannung als Funktion der zugeführten bzw. abgegebenen Amperestundenzahl dargestellt wird. Das Verhältnis dieser Flächen stellt also den Nutzeffekt dar und die Differenz derselben, nämlich das von den beiden Kurven eingeschlossene Flächenstück, den Energieverlust, welcher mit der Aufspeicherung im Akkumulator verbunden ist.

Der Nutzeffekt beträgt bei normalem Betriebe des Akkumulators 78—82%, obgleich man bei der Entladung, wie wir sahen, fast die ganze bei der Ladung aufgewandte Strommenge zurückerhält. Der Energieverlust ist also fast ausschließlich durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung, also durch die an den Elektroden auftretende Konzentrationspolarisation verursacht. Der Spannungsverlust infolge des inneren Widerstandes beträgt in der Regel kaum mehr als 3%. Etwa neun Zehntel des Wärme, welche in der Zelle infolge des Arbeitsverlustes auftritt, wird mithin nicht in Form von Joulescher Wärme, sondern durch den ständigen Ausgleich der verschieden konzentrierten Säureschichten in Form von Verdünnungswärme erzeugt.

In der Praxis rechnet man bei Lichtbatterien mit einem Nutzeffekt von 69 bis 85%, bei Pufferbatterien von 83—88%.

Der Energieverlust im Akkumulator läßt sich nach Dolezalek[1]) durch die Formel:

$$E = C \frac{\gamma}{k} J^2 t \text{ Watt}$$

darstellen, wo C einen Proportionalitätsfaktor, γ die Widerstandskapazität der Plattenporen, k die mittlere Leitfähigkeit der Säure in der Elektrodensubstanz und t die Zeit in Sekunden bezeichnet. Demnach sollte der Akkumulator mit maximalem Nutzeffekt arbeiten, wenn er mit Säure von maximaler Leitfähigkeit, d. h. mit 30,4%iger H_2SO_4 gefüllt ist, was in der Tat zutrifft.[2])

---

[1]) F. Dolezalek, a. a. O. S. 98.

[2]) Earle, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 519. 1895; vgl. auch Heim, Elektrotechn. Ztschr. **10.** 162. 1889.

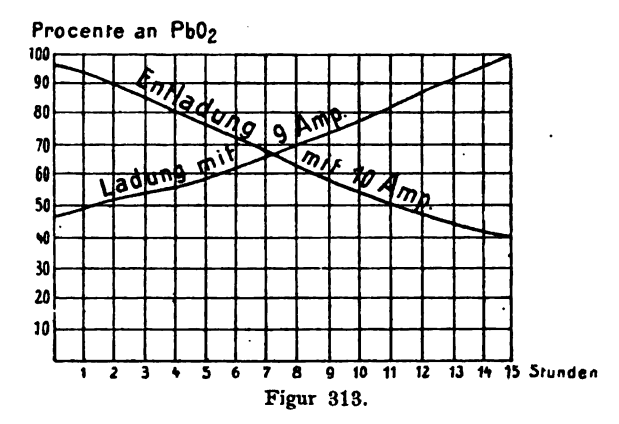
Die Stromlinien können sich eben bei Verwendung bestleitender Säure auf die maximale Oberfläche ausbreiten, wodurch die Polarisation zu einem Minimum wird. Sehr einfach findet auch das rasche Ansteigen des Nutzeffekts mit der Temperatur und das Abfallen desselben bei Zusatz schlecht leitender Stoffe wie gelatinöser Kieselsäure u. dgl. zur Säure, seine Erklärung durch die Zunahme bzw. Abnahme der Leitfähigkeit k.

Die an verschiedenen Akkumulatortypen vorgenommenen Messungen haben ergeben, daß die Leitfähigkeit der Akkumulatorsäure durch Gelatinieren mit Kieselsäure auf etwa die Hälfte ihres Wertes herabgeht, der Energieverlust des mit gelatinierter Säure gefüllten Akkumulators sollte demnach das Doppelte des mit reiner Säure gefüllten betragen. Schoop[1]) findet für die Differenz zwischen Lade- und Entladearbeit eines Oerlikonakkumulators, wenn er mit reiner Säure gefüllt war, 51,04 Wattstunden, bei Verwendung gelatinierter Säure jedoch 101,5 Wattstunden, also fast genau doppelt so viel.

10. Die Kapazität des Akkumulators.

Die Strommenge, also die Zahl der Amperestunden, welche ein Bleisammler aufzunehmen und zu liefern vermag, wird seine Kapazität genannt.

Die Kapazität hängt von der Menge der aktiven Masse ab, und zwar entspricht der Bildung von einer Grammolekel = 303 g Bleisulfat die Erzeugung von 96540 Coulomb, d. h. 11,30 g Bleisulfat eine Amperestunde, da sich Bleisulfat sowohl an der positiven, wie an der negativen Elektrode bildet. Für eine Amperestunde sind demnach theoretisch erforderlich 3,84 g Blei, 4,44 g Bleisuperoxyd und 3,66 g Schwefelsäure; praktisch erforderlich ist aber mindestens die 3—4fache Menge, da bei der Entladung ein Teil des Bleis und Bleisuperoxyds vom gebildeten Bleisulfat eingeschlossen und dadurch der Reaktion entzogen wird. Da an tieferliegenden Teilen der aktiven Masse während der Entladung schwer eine genügende Nachlieferung der verbrauchten Schwefelsäure erfolgen kann, werden stets nicht unerhebliche Teile des Bleischwammes, vor allem aber des Bleisuperoxyds für die Kapazität außer Betracht bleiben.



Figur 313.

Deutlich geht die mangelhafte Ausnützung des Bleisuperoxyds bei der Betrachtung der Kurven der Fig. 313 hervor. Einer positiven Akkumulatorenelektrode wurden während Ladung und Entladung mehrere Proben aktiver Masse entnommen und diese auf ihren PbO_2-Gehalt analysiert. Es ergab sich so der in Fig. 313 wiedergegebene Prozentgehalt an PbO_2.[2])

Je schneller die Schwefelsäure durch hohe Entladestromdichte im Innern der Masse verbraucht wird, um so mehr wird aktive Masse von nachdiffundierender Säure unerreicht bleiben, um so kleiner wird die Kapazität erscheinen. Es ist deshalb erforderlich, bei der Angabe der Kapazität des Sammlers stets auch die Entladestromstärke oder die Entladezeit anzugeben, auf die sie sich bezieht.

[1]) P. Schoop, Über die Plantéakkumulatoren, Stuttgart 1898.
[2]) Ayrton, Lamb und Smith, Elektrotechn. Ztschr. 1891, S. 66.

Während der Entladung bei normaler Stromdichte, die für gewöhnliche stationäre Zellen mit gepasteten Elektroden 0,5—1 Amp./qcm beträgt, für Zellen mit Großoberflächenplatten aber bis zum vierfachen Wert ansteigt, sinkt die Klemmenspannung bald von 2 auf 1,94 Volt und von da ganz allmählich, den größten Teil der Kapazität beanspruchend, bis zu 1,88 Volt. Von diesem Punkte fällt dann die Spannung rasch ab. Um eine bestimmte Angabe über die Stromkapazität machen zu können, ist man übereingekommen, die Strommenge, welche der Sammler abgeben kann, bis seine Klemmenspannung um 10% des Anfangswertes gesunken ist, als Stromkapazität zu bezeichnen. Hat ein Akkumulator 10% seiner anfänglichen Entladespannung verloren, so ist er als völlig entladen anzusehen. Die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladezeit bzw. Stromstärke zeigt folgende Zusammenstellung[1]):

Tabelle 20.

	Entladezeit in Stunden	Stromstärke in Ampere	Kapazität in Amp.-Stdn.
Sammler mit gepasteter Superoxdelektrode	3	18	54
	5	12	60
	7	9,5	65
	10	7,5	73
Sammler mit Großoberflächenanode	1	37	37
	2	22	44
	3	17	52

Für die Type J_{40} gibt die Akkumulatorenfabrik A.-G. folgende Kapazitäten an:

Entladestrom	Kapazität
360	1080
240	1200
176	1320
145	1450

Für die Typen MD 78 und M 78 der Akkumulatorenfabrik G. Hagen, Köln-Kalk, gelten die folgenden Daten:

Tabelle 21.

Type	Entladezeit in Stunden	Kapazität in Amp.-Stdn.	Entladestrom in Amp.
MD 78	1	1014	1014
	2	1214	607
	3	1404	468
M 78	3	1404	468
	5	1560	312
	7	1690	341
	10	1885	189

Die Kapazität braucht auf beiden Elektroden nicht in äquivalenter Menge zur Verfügung zu stehen; es wird dann nur die mit der geringeren Menge aktiver Masse versehene Elektrode die gesamte Kapazität des Sammlers bestimmen.

Außer der Kapazität, welche der Sammler je nach der Entladestromstärke hat, wird auch der Höchstwert der Stromstärke angegeben, mit welcher der Akkumulator überhaupt entladen und geladen werden darf. Die Ladung soll eben mit keiner größeren Stromstärke erfolgen, als welcher die Nachlieferung der Bleiionen aus dem festen Bleisulfat erfolgen kann. Erfolgt sie mit einer größeren

[1]) F. FOERSTER, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 211

Stromstärke, so tritt verfrühte Gasentwicklung ein, die sowohl den Nutzeffekt wie auch die Haltbarkeit des Sammlers vermindert.

a) Berechnung der Kapazität.

Zur annähernden Berechnung der Kapazität bei einer bestimmten Beanspruchung sind verschiedene empirische Formeln angegeben worden, welche mit mehr oder weniger großer Annäherung den Verlauf der Kapazitätskurve darstellen. So gilt, allerdings nur für ein beschränktes, doch in der Praxis nur selten überschrittenes Intervall der Entladestromstärken J die Formel[1]):

$$K \cdot J^{2/3} = m \quad , \tag{1}$$

wo K die Kapazität und m eine charakteristische Konstante der betreffenden Zelle bedeutet. Um die letztere zu bestimmen, genügt es, eine einzige Kapazitätsmessung auszuführen.

Für schwache Entladungsströme versagt allerdings die obige Formel, hier gilt[2])

$$K = \frac{M}{1 + aJ} \quad , \tag{2}$$

wo M und a Konstanten sind, zu deren Ermittlung zwei Kapazitätsmessungen bei verschiedenen Stromstärken ausgeführt werden müssen.

Die Kombination der zwei Gleichungen führt zu dem Zusammenhang[3]):

$$K = \frac{A'}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}} \quad . \tag{3}$$

In nachstehender Tabelle ist der Vergleich der nach dieser Gleichung erhaltenen Werte von K mit den gemessenen Kapazitäten wiedergegeben, wobei die Konstanten $A' = 104{,}326$ und $a = 1{,}478$ gesetzt wurden.

Tabelle 22.

Entladedauer t Stunden	Entladestrom i Ampere	Kapazität K	
		beobachtet	berechnet
1	42,5	42,5	42,2
2	25,3	50,5	50,1
3	18,5	55,5	56,2
5	12,4	62	62,8
7,5	9,1	68	68,2
10	7,2	72	71,2
20	4,0	80	79,5

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten ist sehr zufriedenstellend; steigert man allerdings die Intensität noch um ein Mehrfaches, so treten größere Abweichungen auf.

Die empirisch gefundene Beziehung (2), die für langsame Entladung gilt, läßt sich auf Grund der bereits geschilderten Vorgänge in der Plattensubstanz und Plattenumgebung mit Hilfe von Diffusionsbetrachtungen berechnen.[4]) Die Plattensubstanz besteht aus festem, leitendem Material, welches von feinen Poren durchsetzt ist. Sobald der Entladungsstrom geschlossen ist, beginnt die aktive Masse dem Elektrolyten die Säure zur Sulfatbildung zu entziehen. Die Konzentration

---

[1]) Schröder, Elektrotechn. Ztschr. 1894, S. 587.
[2]) Liebenow, Ztschr. f. Elektrochem. 3. 71. 1896.
[3]) Liebenow, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 58. 1897; vgl. auch Peukert, Elektrotechn. Ztschr. 1897, S. 287; Loppé, ebenda 1898, S. 146.
[4]) F. Dolezalek, a. a. O. S. 89.

in den Poren fällt daher schnell ab, und zwar solange, bis der Konzentrationsunterschied gegen die äußere Säure so groß geworden ist, daß der Konzentrationsausgleich durch Diffusion gleich dem Säureverbrauch ist. Es muß also in jedem Augenblick die pro Zeiteinheit in das Innere diffundierte Säuremenge gleich der durch den Strom verbrauchten sein.

Bezeichnen wir die Konzentration der äußeren Säure mit c_a, die variable Konzentration im Inneren der Poren mit c_i, so können wir die pro Sekunde hineindiffundierte Säuremenge für kleine Unterschiede annähernd proportional der Konzentrationsdifferenz $(c_a - c_i)$ setzen. Außerdem ist sie proportional dem Diffusionskoeffizienten D, dem Porenquerschnitt q und umgekehrt proportional der Porenlänge l. Wir erhalten also für die in 1 Sek. in die Poren hineindiffundierte Säuremenge S den Ausdruck:

$$S = \frac{D\,q\,(c_a - c_i)}{l} \quad . \tag{4}$$

Das durch den Strom pro Sekunde verbrauchte Säurequantum S' ist proportional der Stromstärke J, und da für den stationären Zustand $S = S'$ sein muß, so folgt:

$$\text{konst.}\ J = \frac{D\,q\,(c_a - c_i)}{l} \quad . \tag{5}$$

Nun beginnt bei Stromschluß die Elektrolyse an den äußeren Schichten der aktiven Masse und dringt proportional der entnommenen Strommenge in das Innere der aktiven Masse ein. Die in Frage kommende Tiefe der Poren ist daher proportional der entnommenen Strommenge $(J\,t)$ zu setzen:

$$l = \text{konst.}\ J \cdot t \quad .$$

Außerdem verengt sich im Verlaufe der Entladung der Porenquerschnitt q beträchtlich, da an Stelle von Bleisuperoxyd und Bleischwamm immer mehr Bleisulfat tritt, welches ein bedeutend größeres Volumen einnimmt. Auch diese Veränderung geht proportional mit $J \cdot t$. Ist der Querschnitt bei Beginn der Entladung q_0, so ist er zur Zeit t auf:

$$q = q_0 - \text{konst.}\ J \cdot t$$

gesunken.

Nun hat am Schluß der Entladung die E.K. um etwa 0,2 Volt abgenommen und die Konzentrationsdifferenz $(c_a - c_i)$ hat einen bestimmten und bei allen Kapazitätsmessungen gleichen Wert erreicht. Die Substitution dieses Resultats und der obigen Werte von q und l in Gleichung (5) ergibt alsdann:

$$J^2\,t + A\,J\,t = B \quad ,$$

wo A und B Konstanten bedeuten. Nun ist die Kapazität:

$$K = J\,t$$

und wir erhalten für die Kapazität bei der Stromstärke J die Gleichung:

$$K = \frac{B}{A + J} \quad ,$$

die mit der empirisch gefundenen Gleichung (2) identisch ist.

Die obigen Gleichungen beziehen sich auf Entladung mit konstanter Stromstärke. Wird der Sammler mit variabler Stromstärke entladen, so beträgt die Strommenge K_t, welche man einem Akkumulator noch entnehmen kann, nachdem derselbe einige Zeit mit dem Strom i entladen wurde:

$$K_t = K_{\max} - \int_0^t i\,dt \cdot \int_0^t d\,k\,t \quad .$$

wenn wir mit K_{max} die maximale Kapazität bezeichnen, welche man bei Entladung mit sehr schwachem Strom erhalten würde. Das Glied $\int_0^t i\,d\,t$ stellt die zur Zeit t bereits entnommene Strommenge dar. Der Summand $\int_0^t d\,k\,t$ kann als latenter Inhalt des Sammlers bezeichnet werden.

Nach Überlegungen, die Liebenow[1]) anstellte, ist:

$$K_t = K_{max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\tau}}\right) i\,d\,t \quad .$$

dessen Konstanten mittels Gleichung (3) aus Entladeproben mit konstantem Strom zu entnehmen sind. Für den Fall, daß i als Funktion von t bekannt ist, läßt sich die Integration ausführen.

Will man die Gleichung dazu benützen, um für eine gegebene Beanspruchung die Größe des Elementes zu bestimmen, so wird man von der zu benützenden Plattensorte zunächst für 1 qdm Oberfläche die Konstanten K_{max} und a bestimmen. Für die gesuchte Oberfläche von n qdm wird dann K_{max} n-mal so groß und a n-mal kleiner in Rechnung zu setzen sein.

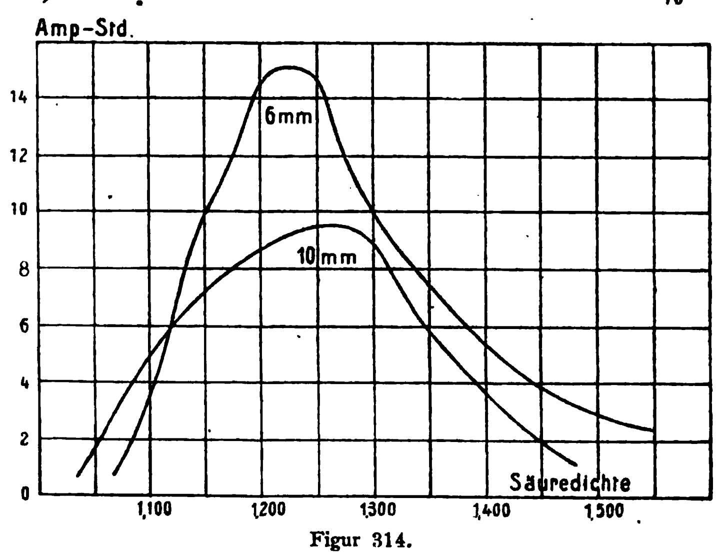
Für den Zusammenhang zwischen Kapazität und Plattendicke ergibt sich nach Liebenow[1]):

$$K = \frac{M'}{1 + a' J d} \quad ,$$

worin M' und a' Konstanten, J die Stromstärke und d die Plattendicke bedeutet.

b) Einfluß der Säuredichte auf die Kapazität.

Im Gegensatze zur E.K. nimmt die Kapazität nicht stets mit steigender Dichte der Säure zu, sondern erreicht bei einer Konzentration von 30—34% ein ziemlich



Figur 314.

flaches Maximum, um von da ab wieder erheblich zu fallen, wie das die Kurven der Fig. 314 zeigen. Sie beziehen sich auf Messungen[2]), wo die Entladung sogleich

[1]) Liebenow, a. a. O.
[2]) Earle, Ztschr. f. Elektrochem. 2. 519. 1895.

auf die Ladung folgte; mißt man die Kapazität erst, nachdem der Akkumulator etwa 18 Stunden geladen gestanden hat, so finde‘ man[1]) das Maximum der Kapazität bereits bei einer Säurekonzentration von 16%.

Das Kapazitätsmaximum kommt nach DOLEZALEK[2]) folgendermaßen zustande: Bei Beginn der Entladung treten die Stromlinien zunächst vornehmlich in die äußeren Schichten der aktiven Masse ein, wo sie den geringsten Widerstand finden. In dem Maße jedoch, wie sich an den äußeren Schichten die Konzentrationspolarisation ausbildet, dringen die Stromlinien immer weiter in das Innere der Elektrode ein, und zwar in solcher Dichte, daß überall der Spannungsverlust ($J W$) in den Poren gleich der an den äußeren Schichten herrschenden Polarisation ist. Diese Bedingung muß notwendig erfüllt sein, da die aktive Masse (Blei sowohl wie Bleisuperoxyd) sehr gut metallisch leitet und daher im Innern der Poren das gleiche Potential wie außerhalb besitzen muß. Hat die Polarisation an den äußeren Schichten den Wert von 0,2 Volt erreicht, so ist die Spannung des Akkumulators gleichfalls um 0,2 Volt gesunken und die Entladung wird abgebrochen. In diesem Augenblick sind nun die Stromlinien so weit in die wirksame Masse eingedrungen, daß der Spannungsverlust in den Poren, d. h. das Produkt von Stromstärke und Porenwiderstand ($J W$) gleichfalls den Wert 0,2 Volt erreicht hat. Der Widerstand der Poren ist nun bedingt durch die Leitfähigkeit der dieselben erfüllenden Schwefelsäure, das Produkt $J W$ wird mithin um so später den Wert 0,2 erreichen und wir erhalten eine um so größere Kapazität, mit je besser leitender Säure die Poren erfüllt sind.

Nun erreicht bekanntlich die Leitfähigkeit der Schwefelsäurelösung ein Maximum bei einem H_2SO_4-Gehalt von 30%. Nach den obigen Erörterungen muß daher auch die Kapazität bei einer Dichte von 1,224 ein Maximum erreichen, was die obigen Messungen vortrefflich bestätigen.

Eine Amperestunde, die der Akkumulator liefert, hat den Verbrauch von 3,66 g H_2SO_4 zur Folge, daher würde, wenn etwa auf jede Amperestunde 25 ccm Elektrolyt vorhanden wären und dieser aus 30%iger Säure bestände, am Schluß der Ladung die Säure nur noch 15%ig sein. Bei Benutzung von Säure obiger Konzentration ist daher 25 ccm auf 1 Amp./Std. jedenfalls die zulässige Mindestmenge.

c) Der Temperaturkoeffizient der Kapazität.

Da die Kapazität in hohem Maße von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die Schwefelsäure in den Plattenporen diffundiert und von der dieser proportionalen Leitfähigkeit der Schwefelsäure, so wird der Temperaturkoeffizient der Kapazität von dem der Diffusionsgeschwindigkeit bzw. Leitfähigkeit nicht sehr verschieden sein. Während der letztere im Falle einer 20%igen Schwefelsäure 1,5% beträgt, finden verschiedene Forscher[3]) für den ersteren zwischen 1 und 2,6% pro Grad schwankende Werte. Im Gegensatz zur E.K. erfährt die Kapazität demnach durch Temperatursteigerung eine bedeutende Erhöhung.

11. Die Erholung des Akkumulators.

Schaltet man einen Akkumulator nach der Ladung aus, so verschwindet die Überspannung sehr rasch und der Sammler zeigt die Spannung, die der Konzentration der Säure bzw. der Bleiionen in den Plattenkanälen entspricht. Die höhere Säurekonzentration, sowie die geringere Bleiionenkonzentration in den Platten gleicht

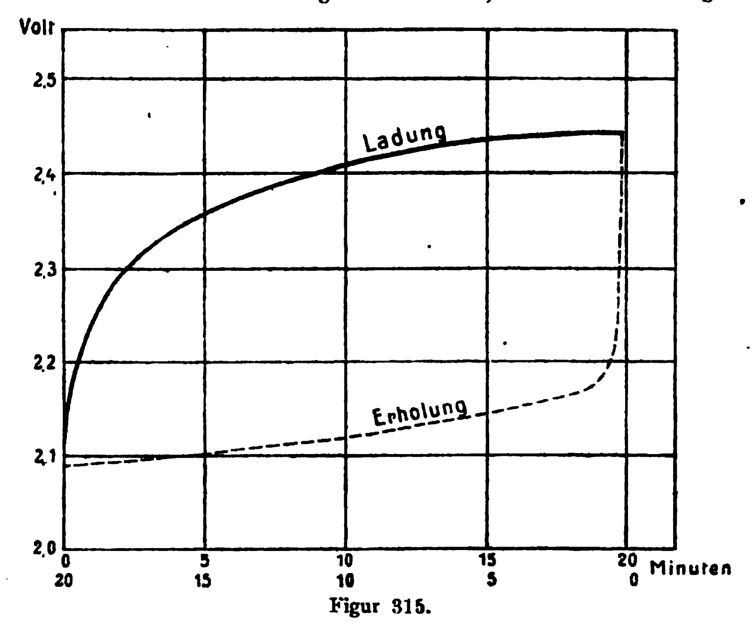
---

[1]) Elektrotechn. Ztschr. **10.** 142. 1889.

[2]) F. DOLEZALEK, a. a. O. S. 95.

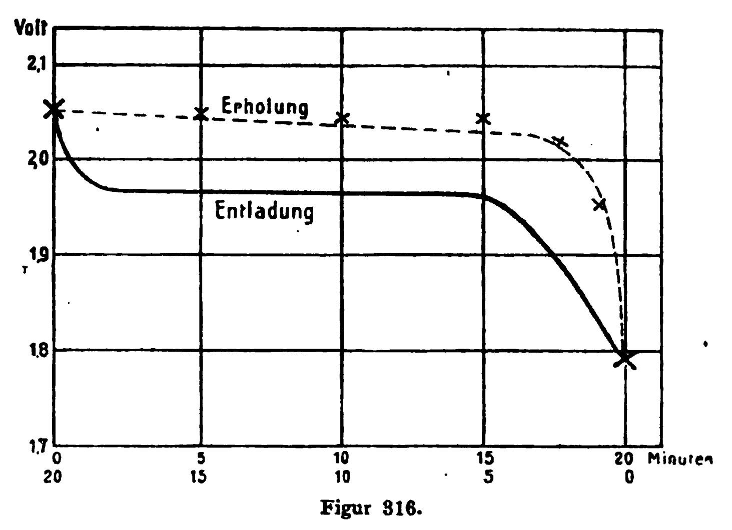
[3]) GLADSTONE und HIBBERT, Elektrotechn. Ztschr. 1892, S. 431; HEIM, ebenda, 1901, S. 811; L. LUCAS, Die Akkumulatoren, S. 104; CH. LIAGRE, Elektrotechn. Ztschr. 1901, S. 815; LIEBENOW, Diss. Göttingen 1905, S. 6.

sich infolge Diffusion allmählich mit der Säure- bzw. Bleiionenkonzentration außerhalb der Platten aus, wobei die Klemmenspannung erst schnell, dann immer langsamer fällt. Wird die Entladung unterbrochen, so diffundiert umgekehrt kon-



Figur 315.

zentriertere Säure aus dem Innern des Elektrolyten allmählich in die Platten ein und parallel damit steigt die Klemmenspannung an, der Akkumulator erholt sich.



Figur 316.

Die Erholung des Sammlers, d. h. das allmähliche Zurückgewinnen der ursprünglichen Spannung sowohl nach Unterbrechung des Stromes wie nach einer Überladung, zeigen die Kurven der Figg. 315 und 316.[1]) Die ausgezogene Kurve zeigt den Verlauf der Klemmenspannung während der Entladung. Nach Unterbrechung des Stromes steigt die Spannung, der punktierten Kurve entsprechend.

[1]) Moore, Phys. Rev. 4. 353. 1897.

allmählich wieder auf den Anfangswert von 2,052 Volt. 20 Minuten nach Unterbrechung der Entladung hat sich der Sammler erholt.

Die Erholung nach Unterbrechung der Ladung ist im wesentlichen dadurch hervorgerufen, daß Bleiionen, die infolge der kräftigen Ladung aus der Plattenumgebung entfernt worden sind, durch Diffusion ergänzt werden.

Die in der Fig. 316 durch Kreuze gekennzeichneten Werte sind von Dolezalek[1]) auf Grund der Formel:

$$E_t = E_a - \frac{p}{e t}$$

berechnet, wo E_a die E.K. nach vollständiger Erholung darstellt, p und a Konstanten sind.

Während eine nicht zu lange andauernde Stromunterbrechung dem Bleisammler sehr günstig ist, ist das lange Stehenlassen des entladenen Akkumulators zu vermeiden, denn es führt zum schädlichen Sulfatieren der Platten. Die Platten werden immer heller, an einzelnen Stellen treten nach mehreren Tagen weiße Flecken auf, so daß nach einigen Wochen die negativen Platten mit einem weißen Überzug bedeckt und die positiven Platten hellrot sind. Die harten weißen Schichten bestehen aus kristallisiertem Bleisulfat. Ihr Entstehen ist darauf zurückzuführen[2]), daß die bei der Entladung gebildeten, gleichmäßig in der Masse verteilten Bleisulfatteilchen bei kleinen Temperaturerhöhungen sich teilweise lösen und bei Temperaturerniedrigungen auf etwa vorhandenen größeren niedergeschlagen werden, so daß die größeren Bleisulfatkristalle auf Kosten der kleineren fortwährend wachsen. Dies führt außer der Bildung der harten Schichten, die den Widerstand der Platte und damit die Lade- und Entladespannung ungünstig beeinflussen, leicht auch zu Krümmungen der Platten. Kräftige Überladung der Batterie von Zeit zu Zeit ist das wirksamste Mittel der Sulfatisierung entgegenzutreten.

12. Die Selbstentladung.

Läßt man den Akkumulator in geladenem Zustande längere Zeit hindurch stehen, so verliert er allmählich auch dann seine Kapazität, wenn er gut isoliert aufgestellt ist, Neben- und Erdschlüsse vermieden werden. Die Selbstentladung hat verschiedene Ursachen.

a) Es entwickelt der Bleischwamm von selbst schon aus Schwefelsäure Wasserstoff, dessen Menge allerdings minimal ist, da die Wasserstoffentwicklung an Blei einer bedeutenden Überspannung bedarf; ist aber die Schwefelsäure durch Metalle verunreinigt, welche sich am Bleischwamm niederschlagen und durch ihre Gegenwart die Überspannung des Wasserstoffs herabsetzen, so kann die spontane Wasserstoffentwicklung und so auch der Verbrauch des Bleischwamms im offenen Akkumulator ein sehr bedeutender werden. Metalle wie Arsen, Kupfer, Nickel, Kobalt, Gold usw. und insbesondere Platin dürfen deshalb in der Akkumulatorensäure auch nicht in Spuren anwesend sein, diese darf demnach keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff geben, und auch das Plattenmaterial soll die erwähnten Verunreinigungen nicht enthalten.

Die gefährlichste Verunreinigung der Akkumulatorensäure ist die durch Platin verursachte. Beim Eindampfen in Platinkesseln nimmt Schwefelsäure leicht Spuren von Platin auf. Es genügt schon 1 Teil Platin auf 10 Teile Schwefelsäure, um eine schnelle Selbstentladung der negativen Platte hervorzubringen.[3]) Derartige mit Platin verunreinigte Platten sind auf keine Weise wieder brauchbar zu machen, alle übrigen metallischen Verunreinigungen werden, falls nur spurenweise vor-

[1]) F. Dolezalek, a. a. O. S. 72.
[2]) K. Elbs, Die Akkumulatoren, 4. Aufl., Leipzig 1908, S. 40.
[3]) Kugel, Elektrotechn. Ztschr. 13. 9. 1892.

handen, bei längerem Gebrauch der Zelle wieder unwirksam, sie diffundieren vermutlich in tiefere Teile der Platte und werden so der Einwirkung der Säure entzogen. Man erkennt das Vorhandensein metallischer Verunreinigungen daran. daß die negativen Platten nach Unterbrechung des Ladestromes noch weiter Gas entwickeln, „nachkochen". Die Verunreinigung des Sammlers mit Quecksilber ist unschädlich.[1])

Die Säuredichte ist von großem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Selbstentladung der Bleischwammelektrode. Bei der freiwilligen Entladung wird an den Verunreinigungen Wasserstoff entwickelt, sie spielen also die Rolle von Wasserstoffelektroden, deren Potential gegen Blei mit der Säurekonzentration stark ansteigt. Bei sehr konzentrierter Säure übersteigt die E.K. der Kombination Pb-H_2 den Wert der Entwicklungsspannung für Wasserstoff an einem Bleischwamm um etwa 0,5 Volt; in konzentrierter Säure löst sich daher auch das reine Blei unter starker Wasserstoffentwicklung.

b) Auch die positive Platte erleidet eine Selbstentladung, sie sendet kleine Mengen von Plumbiionen in den Elektrolyten, welche, an das Blei der negativen Platte diffundierend[2]), hier im Sinne der Gleichung:

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO_4'' + Pb = 2\,Pb^{\cdot\cdot} + 2\,SO_4''$$

verbraucht werden und so einen dauernden, wenn auch nur geringen Verbrauch des Bleisuperoxyds an der Anode bedingen.

c) Die sogenannte Lokalaktion[3]) führt gleichfalls zum Verbrauch von Bleisuperoxyd. Die positive Platte enthält stets metallisches Blei als Kern. Es kommt nun leicht vor, daß dieses stellenweise nicht von Bleisuperoxyd bedeckt ist, sondern gegen Schwefelsäure bloßliegt. Dann bilden sich kurz geschlossene kleine Akkumulatoren, wobei sowohl Superoxyd wie Bleikern in Sulfat verwandelt werden. Das Vorhandensein auch nur geringer Mengen von Säuren, die mit Blei lösliche Salze bilden, ist diesem störenden Prozeß förderlich, muß demnach vermieden werden; dasselbe gilt von Substanzen, die leicht in solche Säuren übergehen, wie Alkohol, der ja leicht zu Essigsäure oxydiert wird.

d) Ebenso wie die Plumbiionen, zur negativen Platte gelangend, reduziert werden und so eine ständige Selbstentladung veranlassen, tun das auch andere Ionen, die leicht in Isomere übergehen, wie die des Eisens, Mangans usw. In der Schwefelsäure vorhandene Ferriionen diffundieren an die negative Platte, werden dort zu Ferroionen reduziert, im Laufe der Zeit gelangen sie wieder zur Superoxydelektrode und dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis der Sammler entladen ist. Die Akkumulatorensäure darf deshalb niemals so viel Eisen enthalten, daß dieses Metall durch Ammoniak nachweisbar wäre, d. h. nicht über 0,008% Eisen.[4]) Folgende Zusammenstellung zeigt die bei wechselnder Eisenkonzentration und bei verschiedenen Stromdichten (*d*) festgestellten Stromverluste.

	Für 1% Eisen			Für 0,1% Eisen					Für 0,01% Eisen		
d	2,2	0,9	0,2	6,4	4,9	2,3	1,1	0,4	2,2	1,1	0,4 Amp.-qdm
Verlust	48	64	97%	3	4	7	12	25%	2	2	6%

Auch Manganverbindungen sind sowohl der Säure wie der Plattensubstanz fernzuhalten.[5]) Die Anwesenheit von 10 mg Chlor, 200 mg Arsen oder 500 mg Nitrat im Liter des Elektrolyten ruft bereits merkliche Stromverluste hervor.

[1]) O. Scarpa, Rend. Soc. Chim. Ital. (2) 4. 347. 1913.
[2]) K. Elbs und F. W. Rixon, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 287. 1903.
[3]) Gladstone und Treibe, Elektrotechn. Ztschr. 1891, S. 66.
[4]) K. Elbs, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 261. 1900.
[5]) G. v. Knorre, Ztschr. f. Elektrochem. 3. 362. 1896.

e) Es löst sich fortwährend Luftsauerstoff in geringer Menge im Elektrolyten auf und derartige sauerstoffhaltige Schwefelsäure verwandelt den Bleischwamm in Bleisulfat.

f) Bei der Ladung des Akkumulators sinkt schwere Lösung nach unten, bei der Entladung steigt leichte Lösung nach oben, somit entsteht an jeder Elektrode eine in sich kurz geschlossene Konzentrationskette, die zur Folge hat, daß die Verteilung der aktiven Masse über die Elektrode mit der Zeit immer ungleichmäßiger wird; denn am unteren Ende z. B. der negativen Elektrode bildet sich Bleisulfat, während am oberen Ende Bleisulfat zu Blei reduziert wird, während im Falle der positiven Elektrode am unteren Ende Bleisuperoxyd reduziert, am oberen aus Bleisulfat gebildet wird. Die Entmischung des Elektrolyten läßt sich dadurch vermeiden, daß man den Sammler zeitweise kräftig überladet. Die Vorschrift, den Akkumulator bis zur Gasentwicklung zu laden, bezweckt u. a. eben das kräftige Durchrühren des Elektrolyten.

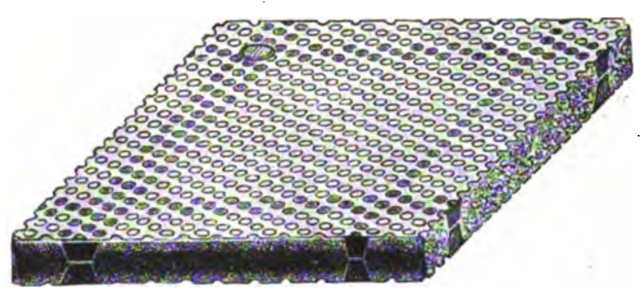
In gewöhnlichen stationären Zellen beträgt die Selbstentladung etwa 1% pro Tag.

B) Die Herstellung des Bleisammlers.[1])

13. Herstellung der negativen Platte.

Die Kathoden sind mit wenigen Ausnahmen gepastete Bleiplatten. In ein Rahmen- oder Gitterwerk von massivem Blei wird aus Bleioxyd oder eventuell aus Bleipulver und verdünnter Schwefelsäure hergestellter Teig gestrichen und gepreßt, der alsbald erhärtet und eine dauerhafte Platte darstellt.

Die Grundplatten werden fast ausschließlich gegossen, obzwar es zahlreiche Verfahren gibt, sie mechanisch — durch Übereinanderschichten schmaler Walzbleistreifen, durch die Bearbeitung der Oberfläche von Bleiplatten usw. — ferner durch Spritzverfahren, darzustellen.



Figur 317.

Die sehr viel benützte Kastenplatte (Fig. 317) besteht aus einem kräftigen Gitter, welches nur wenige große, quadratische Öffnungen hat; diese werden nach Aufnahme der aktiven Masse an beiden Seiten mit dünnem, siebartig durchlochtem Bleiblech bedeckt, welches mit dem Träger innig verbunden ist. In die Hohlräume dieser Platten wird der Bleibrei eingestrichen, dem man, um dem Schrumpfen des Bleischwamms entgegenzuwirken, im Elektrolyten unlösliche Stoffe zusetzt. Bimsstein, Kaolin, Kieselsäure, Glaspulver, Koks, wie auch organische Verbindungen, wie Glyzerin, Phenole, Salze organischer Säuren usw., werden hauptsächlich verwendet.[2]) Um das Herausfallen der Masse infolge des Quellens bei Gegenwart

[1]) F. Grünwald, Die Herstellung der Akkumulatoren, Halle. K. Heim, Die Akkumulatoren für stationäre elektrische Anlagen, 3. Aufl., Leipzig 1899; J. Zacharias, Akkumulatoren, Anfertigung, Verwendung und Betrieb, 2. Aufl., Jena 1901; E. Sieg, Die Akkumulatoren, Handbuch der Elektrotechnik, III, 2, Leipzig 1901; Jumeau, Les Accumulateurs électriques, 2. Edit., Paris 1907; W. Bein, Elemente und Akkumulatoren, Leipzig 1908; W. Bernbach, Die Akkumulatoren, Leipzig 1911; H. W. Morse, Storage Batteries, New York 1912; L. Lucas, Die Akkumulatoren und galvanische Elemente, Theorie, Konstruktion und Anwendung, 2. Aufl., Leipzig 1917; H. Paweck, Vorlesungen über elektrische Akkumulatoren, Wien 1919.

[2]) Amerik. Pat. 63839, 1893, und 1875213, 1905; D.R.P. 205078, 1907, und 201147, 1907 usw.

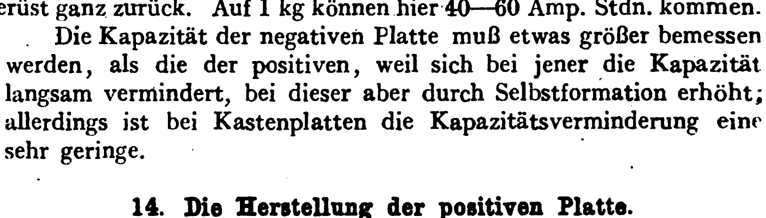
größerer Mengen von Fremdstoffen zu verhindern, schließt man die Platte zwischen dünne Bleibleche ein.

Um die sehr störende Schrumpfung zu vermeiden, ist auch der häufig benützte Brettcheneinbau von Nutzen. Dünne, wenige Millimeter starke Holzbrettchen werden zwischen senkrecht gestellte Holzstäbchen gesteckt, mit diesen zwischen die Elektroden eingeschoben und so hier festgehalten. Die Brettchen werden zuvor von ihrem Gehalt an Harz und organischen Säuren durch Behandlung mit Natronlauge befreit, dagegen verbleiben Stärke und andere kolloidale Stoffe im Holz, gehen im Laufe der Zeit in die Akkumulatorensäure über, werden vom Bleischwamm adsorbiert und verhindern so die Vereinigung des fein verteilten Bleis zu größeren Kristallen. Die Wirksamkeit des Brettcheneinbaus ist eine so große, daß mit ihrer Hilfe sogar bereits geschrumpfte Platten ihre Kapazität zurückerhalten können. Man kann ferner auch indifferente Stoffe, wie z. B. Bariumsulfat, durch Fällung einverleiben. Man tränkt die Platte mit Barytwasser, naphthalinsulfosaurem Barium od. dgl., taucht sie dann in Schwefelsäure und erhält so einen außerordentlich feinen, mit dem Bleischwamm innig vermengten Bariumsulfatniederschlag.[1]) Um die negative Elektrode mit Kohle feinster Zerteilung zu imprägnieren, mengt man der Plattensubstanz Ruß zu oder verkohlt mit ihr vermengte organische Substanzen durch nachträgliche Behandlung mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

Die fertig gepasteten und dann getrockneten Platten werden dann formiert. Man setzt sie in Schwefelsäure ein und macht sie abwechselnd zu Kathoden und Anoden, bis die aktive Masse ganz in Bleischwamm umgewandelt ist.

Eine kürzere Lebensdauer, aber größere Kapazität als die Kastenplatte oder andere Masseplatten hat die Rahmenplatte. Sie besteht aus einem dünnen Gerüst von Hartblei, in das die aktive Masse mit dem Halt an den Kanten eingesetzt ist, ähnlich wie die Glasscheiben in ein Fenster. Gegenüber der aktiven Masse tritt das tragende Gerüst ganz zurück. Auf 1 kg können hier 40—60 Amp. Stdn. kommen.

Die Kapazität der negativen Platte muß etwas größer bemessen werden, als die der positiven, weil sich bei jener die Kapazität langsam vermindert, bei dieser aber durch Selbstformation erhöht; allerdings ist bei Kastenplatten die Kapazitätsverminderung eine sehr geringe.



Figur 318.

14. Die Herstellung der positiven Platte.

Die positiven Platten können gleichfalls entweder durch mechanisches Auflagern von Bleisuperoxyd hergestellt oder aber nach dem Plantéverfahren unmittelbar formiert werden. Die ersteren haben den Vorteil der Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen, die letzteren den der hohen Kapazität. Beide Vorteile vereinigen die Tudorplatten, die durch eine Kombination der Plantéformierung und des Pastenverfahrens erzeugt werden.

Eine mit zahlreichen dicht nebeneinander liegenden, scharfkantigen und hohen Rippen versehene, gegossene Bleikernplatte (Fig. 318) wird mit 0,2—0,3 der erforderlichen Kapazität elektrisch formiert, der Rest der aktiven Masse — bestehend aus Mennige, feinkörnigem Bleioxyd oder aus feinstpulverigem Blei — nach dem Pastenverfahren aufgetragen. Die aufgetragene Paste hat nur vorübergehend ihre Aufgabe zu erfüllen. Im Laufe von 1—2 Betriebsjahren wird die Pastenmasse durch die wiederholten Ladungen und Entladungen wieder herausgespült, inzwischen fand aber eine langsame Plantéformierung des Bleikerns statt, welche reichlich die ausgespülte Pastenmasse ersetzt.

[1]) D.R.P. 205078; vgl. auch P. Askenasy u. L. v. Putnoky, Ztschr. f. Elektrochem. 18. 943. 1912.

Um die sonst sehr langsame Plantéformierung in wenigen Tagen durchführen zu können, behandelt man die Platten ununterbrochen anodisch in einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung eines Alkalisalzes solcher Säuren, deren Bleisalz leicht löslich ist. Es werden vorwiegend die Alkaliperchlorate verwendet[1]), die durch die Elektrolyse keine Änderung erleiden. Bei ihrer Anwesenheit im Elektrolyten entsteht in der Anode eine sehr poröse Schicht von Bleisuperoxyd, durch welche hindurch der Elektrolyt dauernd die Bleiunterlage erreichen und weiter in Superoxyd umwandeln kann.[2]) Auch mittels Phosphorsäure oder Phosphaten lassen sich Akkumulatorenplatten leicht formieren.[3])

Die frisch formierten Platten werden vor der Benutzung sorgfältig gewaschen; bleibt nämlich etwas vom Formierungssalz an ihnen hängen, so werden sie im Laufe der Zeit durch und durch formiert und dadurch zerstört. Um das Auswaschen gründlich zu gestalten, behandelt man die fertig formierte Platte kathodisch, wandelt demnach die aktive Masse in den leichter auswaschbaren Bleischwamm um, der dann bei anodischer Polarisation in reiner Schwefelsäure wieder in Superoxyd übergeht. Da der letzterwähnte Vorgang nur mit beschränkter Stromausbeute vor sich geht, müssen solche TUDORsche Großoberflächenanoden bei ihrer ersten Ladung gründlich aufgeladen werden.



Figur 319.

Fig. 319 zeigt eine fertige Großoberflächenplatte, deren Oberflächenentwicklung etwa das Achtfache der glatten Plattenoberfläche beträgt. Das Bleisuperoxyd haftet auf diesen Platten so fest, daß man sie liegen lassen kann, ohne daß die aktive Masse dabei abblättert.

Die Großoberflächenplatte, welche sich durch besonders hohe Lebensdauer auszeichnet, wird bei kurzer Entladezeit der gepasteten vorgezogen. Bei einer etwa 10 Stunden übersteigenden Ladezeit werden die Vorteile der Großoberflächenplatte durch ihre verhältnismäßig hohe Selbstentladung wettgemacht.

Masseplatten finden eine weitgehende Anwendung in der Schwachstromtechnik und insbesondere bei den transportablen Batterien. Sie werden so gebaut, daß die Platten nahezu ausschließlich aus aktiver Masse bestehen und beanspruchen dadurch ein Mindestmaß von Gewicht und Raum. Durch die Anwendung von möglichst leichten Gitterplatten, deren Dicke nur wenige Millimeter beträgt, kann man bis 30 Watt Stdn. pro 1 kg Zellengewicht unterbringen. Allerdings haben diese auf schwachen Gitterträgern gepasteten Platten den Nachteil, daß die Lebensdauer der Zelle keine lange ist. Nach etwa 200 Entladungen müssen in der Regel die positiven Platten erneuert werden, während die negativen etwa 500 Entladungen aushalten.

---

[1]) D.R.P. 90446, 1896.

[2]) F. PETERS, Ztschr. f. Akkum. **9.** 22. 1901; G. JUST, P. ASKENASY und B. MITROFANOFF, Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 872. 1909; G. SCHLEICHER, ebenda **17.** 554. 1911.

[3]) F. FISCHER, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 355. 1910.

Bei stationären Anlagen entspricht im günstigen Falle 1 kg Gewicht nur etwa 5—6,6 Wattstunden, solche Zellen können aber bei sorgfältiger Behandlung 10 bis 15 Jahre lang dauernd im Betriebe bleiben, ohne daß eine Erneuerung der Platten erforderlich wird.

Außer den erwähnten, heute vorwiegend benützten Herstellungsarten gibt es noch zahlreiche andere Methoden der Herstellung der Platten des Bleisammlers.

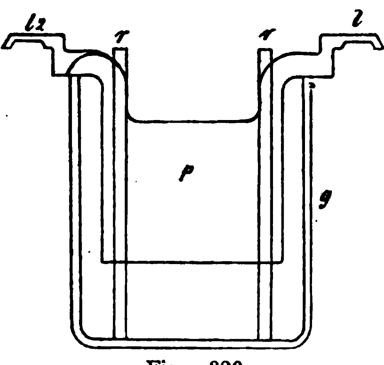
Die Masseträger der Pollakzelle erhielten durch ein Walzverfahren mehrere Hundert 4 mm lange Zäpfchen pro 1 qcm. Fein verteiltes Blei wurde auf den Trägern elektrolytisch aus einer alkalischen Bleikarbonatlösung niedergeschlagen. Sodann wurde die Masse durch Walzen festgepreßt und einem Formierungsprozeß unterzogen.

Bei den Gülcherzellen war die aktive Masse auf Gewebe von Bleidraht aufgetragen und die Platten mit Glaswolle umwickelt, um das Abfallen der Masse zu verhindern. Der Gülcherakkumulator bewährte sich als handliche kleine Laboratoriumszelle. Er wird zur Zeit nicht mehr hergestellt.[1])

Von den Traktionsbatterien seien noch die vornehmlich in Frankreich erzeugten erwähnt, die derart aufgebaut sind, daß dünne, gewellte Bleibleche in einer Ebene um eine dünne Bleileiste herumgerollt sind und diese zu mehreren in einer Platte vereinigten Träger nunmehr mit der aktiven Masse ausgefüllt werden.

15. Der Aufbau der Zelle.

Die positiven mit Bleisuperoxyd bedeckten und die negativen Bleischwammplatten sind abwechselnd eingebaut und durch isolierende Substanzen, wie Glasrohre, Hartgummikämme, Rippenscheiben aus Glas oder einem Gemenge von Sand, Koks, Pech od. dgl. getrennt. Meistens werden mehrere gleichartige Platten an Bleileisten mit Blei angelötet und die zwei parallel geschalteten Plattensysteme derart ineinander geschoben, daß auf eine negative stets eine positive folgt und die beiden äußeren Platten stets negativ sind. Diese Maßnahme ist erforderlich, um eine einseitige, also ungleichmäßige Beanspruchung der empfindlichen Superoxydplatte zu vermeiden.



Figur 320.

Das Plattensystem wird meistens in Glaskasten eingebaut, transportable Zellen in Zelluloid- oder Hartgummikasten; wenn es sich um sehr große Zellen handelt, in Holzgefäße, die mit Blei ausgekleidet sind.

Die Platten sollen einen erheblichen Abstand vom Boden der Gefäße haben, damit für den sich mit der Zeit absetzenden Bleischlamm, ein Gemisch aus Sulfat und Superoxyd, genügend Platz vorhanden ist. Die Aufhänge- und Unterstützungsstellen sind so zu wählen, daß sich während der Ladung und durch mechanische Erschütterungen aufgewirbelter Schlamm nicht derart auf ihnen ablagern kann, daß er einen Kurzschluß bildet.

Fig. 320 zeigt eine von der Akkumulatorenfabrik A.-G. Hagen zuerst angewandte Aufhängung.

Die Platten hängen mit Bleiwinkeln, sogenannten Fahnen, an dem Rande des Glasgefäßes. Die stromzuführende Fahne trägt eine senkrechte Verlängerung die bei den positiven Platten mit der Bleileiste l_1, bei den negativen mit der Blei-

[1]) Über die Zellen von Farbaky und Schenck vgl. S. Schenck, Konstruktion und Wirkungsweise der Akkumulatoren, Berlin 1890.



leiste l_2 verlötet ist. *v* bezeichnet die Glasrohre, die gleichzeitig als Isolation und Stützen des Aufbaues dienen.

Die Zellen werden sorgfältig isoliert aufgestellt, namentlich wenn es sich um mehrere hintereinander geschaltete Elemente handelt. In stationären Anlagen werden oft bis zu 300 Elemente hintereinander geschaltet, bei den Hochspannungsbatterien, die im Laboratorium eine häufige Anwendung finden, bis zu mehreren Tausenden. Hier ist eine ganz besonders sorgfältige Isolierung jeder einzelnen Zelle, somit der gesamten Batterie, unumgänglich.

In Traktionsbatterien werden gewellte und vielfach durchlochte Tafeln aus Hartgummi zwischen den Platten eingeschoben, um die Wirkung der Stöße unschädlich zu machen. Zu demselben Zweck steckt man dünne Holzbrettchen zwischen die Elektroden. Solche vorher mit Natronlauge behandelte Stäbchen quellen in der Säure etwas auf und lassen die wandernden Ionen der Schwefelsäure glatt durch, erhöhen somit den inneren Widerstand der Zelle nicht merklich.

Diese Traktionszellen füllt man mit konzentrierterer Säure als die stationären Batterien, etwa mit einer 32%igen, und erreicht dadurch eine Herabsetzung der Menge des Elektrolyten. Man kann bei Anwendung einer 32%igen Schwefelsäure mit 9 ccm Elektrolyten auf 1 Amp.-Std. auskommen.

Folgende Angaben beziehen sich auf die Automobilzellen Type Ky 285/4 der Akkumulatorenfabrik A.-G.

5 positive und 6 negative Platten in einer Zelle.

Kapazität	250 Amp.-Stdn.
Maximaler Entladestrom	50 Amp.
Maximaler Ladestrom	50 „
Außenmaße: Länge	81 mm
Außenmaße: Breite	196 „
Außenmaße: Höhe	390 „
Gewicht eines Elementes mit Säure	16 kg
Erforderliche Säure vom spez. Gew. 1,23	2,3 kg
Gewicht der Verpackung eines Elementes	4,1 „

Um ein Bild über die Ausbreitung der Akkumulatorenindustrie zu geben, sei erwähnt, daß von ihr in den letzten Friedensjahren gegen 100000 Tonnen Blei verarbeitet worden sind[1]), wovon drei Viertel den nach dem Tudorverfahren hergestellten Platten zufällt.[2])

Es werden Akkumulatoren von außerordentlich hoher Kapazität gebaut. Die elektrische Zentrale in Rio de Janeiro besitzt eine von der Tudor Accumul. Comp. gelieferte Batterie, die 10 K.W. während 3 Stunden leisten kann, und auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1910 stellte die Akkumulatorenfabrik A.-G. Hagen einen Sammler von 50000 Amp.-Stdn. Kapazität aus.

C. Die Behandlung des Akkumulators.[3])

Als Füllung der Zellen dient r e i n e verdünnte Schwefelsäure, meistens vom spezifischen Gewicht 1,15, dem ein Schwefelsäuregehalt von 20,9% entspricht. Man erhält solche Säure, wenn man 1000 Raumteile destillierten Wassers mit 136 Raumteilen chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure mischt; man achte darauf, daß das Gemenge nicht eingefüllt werde, bevor es völlig erkaltet ist. Häufig

[1]) In Deutschland allein wurden im Jahre 1910 etwa 20000 Tonnen Blei in den Akkumulatorenfabriken verarbeitet und etwa 40000 Tonnen Akkumulatorensäure verbraucht.

[2]) H. Beckmann, Gegenwärtiger Stand der Technik stationärer und transportabler Akkumulatoren, Vortrag, gehalten in Turin 1911.

[3]) K. Elbs, Die Akkumulatoren, 4. Aufl., Leipzig 1908; W. Bernbach, Die Akkumulatoren usw. 2. Aufl., Leipzig 1911; F. E. Kretzschmar, Die Krankheiten des Bleiakkumulators, München 1912.

wird der Sammler mit konzentrierterer Säure, selten mit etwas verdünnterer gefüllt. Bei transportablen Sammlern, die ja einen möglichst geringen Raum einnehmen sollen, wählt man in der Regel eine stärkere Säure, vom spezifischen Gewichr 1,20 bis 1,27, einem Säuregehalt von 27—35% entsprechend. Auf die Reinheit der Säure, insbesondere auf die Abwesenheit von Schwermetallsalzen, achte man besonders (vgl. S. 705).

Das verdunstete Wasser muß zeitweise ersetzt werden, bis der Flüssigkeitsspiegel wieder die richtige Höhe hat. Die eventuell verspritzten geringen Schwefelsäuremengen werden gleichfalls ersetzt.

Um den Schwefelsäuregehalt festzustellen, bedient man sich am zweckmäßigsten eines Aräometers, hält sich aber dabei stets vor Augen, daß der entladene Sammler eine verdünntere Säure enthält als der geladene; es wäre demnach falsch, einen unter Kurzschluß gestandenen Sammler, in welchem das Aräometer eine zu verdünnte Säure anzeigt, mit Akkumulatorensäure statt mit destilliertem Wasser (oder verdünnter Schwefelsäure) aufzufüllen. Nach erfolgter Ladung, wo ja Schwefelsäure frei wird, wäre dann der Akkumulator mit einer zu konzentrierten Säure gefüllt.

Bleisuperoxyd und Bleischwamm nehmen einen etwas größeren Raum ein als die entsprechende Menge porösen schwefelsauren Bleies; demnach dehnen sich die Platten bei der Ladung ein wenig aus und die Flüssigkeit steigt, bei der Entladung ziehen sie sich wieder zusammen und die Flüssigkeit sinkt.[1])

Um Nebenschlüsse zu vermeiden, hält man die Zuleitungen gut instand und stellt möglichst jede Zelle auf Porzellanisolatoren.

Bleidrähte, sowie sonstige Leitungsteile in unmittelbarer Nähe der Zellen firnißt man, um das allmähliche Aufsteigen der Schwefelsäure zu verhindern, mit Asphaltlack oder mit einer Lösung von Wachs in warmem Xylol. Auch die Anwendung einer Kautschuklösung und das Überfirnissen der eingetrockneten Kautschukschicht wird empfohlen.

Man baut auch Akkumulatoren, in welchen die verdünnte Schwefelsäure durch bestimmte Zusätze in eine gelatinöse Masse verwandelt ist. Dadurch wird dem Verschütten von Säure vorgebeugt und der Apparat läßt sich bequemer transportieren, aber bei gleichem Gewicht besitzt er auch eine geringere Kapazität sowie einen größeren inneren Widerstand, also aus beiden Gründen eine geringere Leistungsfähigkeit.

Um das Verspritzen der Säure beim Laden zu verhindern, gießt man auf die verdünnte Schwefelsäure eine Schicht von Vaselinöl, durch welche die Gasblasen nur langsam und ohne Säure mitzureißen entweichen. Sauberer ist es jedoch, statt mit Vaselinöl die Zellen mit lose aufliegenden Glasplatten zu bedecken. Durch diese Maßregeln kann man Kupferdrahtleitungen und Klemmschrauben von der zerstörenden Wirkung der zerspritzten Säure schützen; empfehlenswert ist übrigens die Verwendung von Klemmschrauben aus Hartblei, die von der Schwefelsäure nicht angegriffen werden.

16. Die Ladung.

Der Sammler kann mit beliebiger Stromstärke geladen werden, wenn nur die auf der Bedienungsvorschrift als höchstzulässig angegebene nicht überschritten wird. Meistens ladet man mit einer Stromstärke, bei welcher die Ladung 5—10 Stunden dauert; also beispielsweise eine Batterie von acht Zellen zu je 8 Amp.-Stdn. mit einem Strom von 6—11 Amp., wenn alle Zellen nebeneinander, von 0,8—1,6 Amp., wenn alle Zellen nacheinander geschaltet sind. Die letztere

[1]) Die Volumvergrößerung infolge Sulfatbildung beträgt 0,56 ccm pro Amperestunde auf der Bleischwammplatte und 0,43 ccm auf der Superoxydplatte (M. U. Schoop, Ein Beitrag zur Kenntnis der Diffusionsvorgänge an Akkumulatorenelektroden, Stuttgart 1903, S. 230).



Schaltungsweise ist der ersteren stets vorzuziehen, da bei der Parallelschaltung eine ganz ungleichmäßige Ladung der einzelnen Zellen erfolgen kann.

Es ist nicht vorteilhaft, die Batterie bis zum Schlusse mit dem auf der Bedienungsvorschrift angegebenen, höchstzulässigen Strome zu laden. Es empfiehlt sich, sobald die Gasentwicklung an einer Plattensorte beginnt, den Ladestrom so weit abzuschwächen, daß er ungefähr die Hälfte des höchstzulässigen beträgt. Gestatten es die Betriebsverhältnisse, so schwächt man den Ladestrom in noch viel höherem Maße ab. Es findet dann nicht nur eine gründliche Beseitigung des Sulfats im Innern der Masse statt, sondern es werden auch die positiven Platten geschont, da infolge der weniger heftigen Gasentwicklung aktive Masse in geringerer Menge als bei höchstzulässigem Ladestrom abgerissen wird.

Nachstehende Tabelle[1]) bietet einen Anhalt für vorschriftsmäßige Aufladung einer Batterie, falls mit dem höchstzulässigen Strome bis zum Schlusse geladen wird.

Tabelle 23.

Hat man die volle garantierte Kapazität entnommen mittels:	so ist die Ladung beendet nach etwa:
1 stündigen Stromes	2 Stunden 20 Min.
3 „ „	3 „ 20 „
10 „ „	4 „ 30 „

Sobald die Ladespannung nicht mehr steigt, die Säuredichte um ebensoviele Striche am Aräometer gestiegen ist, als sie bei der Entladung gefallen war und **beide** Plattensorten lebhaft Gas entwickeln, ist die Ladung als beendet anzusehen.

Um festzustellen, ob eine Batterie tatsächlich gut aufgeladen ist, schaltet man sie von der Ladestromquelle ab. Sobald keine Gasbläschen mehr aufsteigen, nimmt man das Laden wieder auf. Spätestens zwei Minuten nach Wiedereinschalten des Stromes müssen dann beide Plattensorten lebhaft gasen.

Die maximale Ladespannung pro Zelle beträgt bei höchstzulässigem Strom und 15° Säuretemperatur:

a) bei Glasrohreinbau etwa 2,7—2,75 Volt
b) bei Brettcheneinbau etwa 2,8—2,85 „

Bei Ladung mit der Hälfte des höchstzulässigen Stromes und

a) Glasrohreinbau etwa 2,6—2,65 Volt
b) Brettcheneinbau etwa 2,7—2,76 „

Die Verschienenheit in den Endspannungen rührt einesteils von der Plattengröße, anderenteils von der Art der Plattenisolierung her. Der innere Widerstand ist bei Holzbrettchen- oder Hartgummiplatteneinbau höher als bei Glasrohreinbau; folglich muß bei den ersten beiden Arten der Isolierung die Spannung bei Beendigung der Ladung höher liegen.

Bis zu obigen Spannungswerten kann die Ladung nicht durchgeführt werden, wenn die Temperatur über 15° liegt. Bei 45° erreicht man z. B. nur eine Höchstspannung von 2,56 Volt, gegenüber 2,73 Volt bei 15°.[2])

Zu geringe Ladung des Sammlers fördert die störende Sulfatierung (s. S. 705) der Platten. Besonders häufig kann das bei den sogenannten **Pufferbatterien** beobachtet werden. Sie dienen dazu, um erhebliche Spannungsschwankungen in Betrieben mit sehr veränderlicher Belastung, wie in Förderanlagen, Walzwerken, Elektrizitätswerken zu vermeiden.

---

[1]) F. E. Kretzschmar, a. a. O. S. 6.
[2]) C. Heim, Elektrotechn. Ztschr. 1901, Heft 39.

Jede derartige Batterie wird nach Volladung bis zur lebhaften Gasentwicklung, aber vor Beginn des eigentlichen Pufferbetriebes um etwa 10% ihrer Kapazität entladen, damit ihre eigenen Spannungsschwankungen möglichst gering ausfallen. Infolge dieser Maßnahme bildet sich im Innern der Masse der negativen Platten fein verteiltes Bleisulfat, während die positiven Platten davon einen dünnen Überzug erhalten. Mit der Zeit wird das Bleisulfat grobkristallinisch. Wenn nun erst nach längerem Pufferbetrieb bis zur lebhaften Gasentwicklung geladen wird, so bleiben die größten Sulfatkristalle in beiden Plattensorten bestehen. Bei der Entnahme von 10% der Kapazität, welche der Ladung folgt, haben jetzt die großen Kristalle wieder Gelegenheit zu wachsen usw. Es kommt so zur Ausbildung einer harten Sulfatkruste. Die Platten erleiden einen allmählich fortschreitenden Kapazitätsverlust.

Mit 90—25% der garantierten Kapazität puffert jede Batterie tadellos. Unter 25—20% der garantierten Kapazität ist ein Pufferbetrieb mit geringer Änderung der Batteriespannung unmöglich, weil der innere Widerstand der Platten sich bereits durch schlecht leitendes Sulfat zu stark vergrößert hat.

Auch Lichtbatterien, die von einer zu kleinen Zusatzmaschine geladen werden, sind unter Umständen starker Sulfatierung ausgesetzt.

Ein und derselbe Generator muß zu Zeiten schwacher Belastung nicht nur das Netz, sondern auch den Akkumulator zwecks Ladung speisen. Dies kann nun: a) durch den Ladehebel unter Zuhilfenahme der Zusatzmaschine, b) durch den Entladehebel bei Parallelschaltung erfolgen. Im zweiten Falle kommt es leicht vor, daß einzelne Zellen nur ganz wenig geladen werden, mit der Zeit ihre Spannung verlieren und schließlich umpolen. Jede Akkumulatorenfabrik verbietet daher auf der Bedienungsvorschrift das Laden bei Parallelbetrieb.

Die Nichtbeachtung dieser Vorschrift kann zur Umladung und Zerstörung der Batterie führen. Es genügt dazu, daß in einer Batterie nur einige Zellen sind, die nur noch einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Kapazität besitzen. Wird der Batterie die gesamte oder nahezu die gesamte Kapazität genommen, so verlieren diese Zellen die ihrige völlig und werden spannungslos, noch bevor die gesunden Elemente bis zur zulässigen Spannungsgrenze entladen sind. Da aber der Entladestrom auch weiterhin durch sie hindurchgeht, so wirkt er auf die Platten dieser Zellen wie ein Ladestrom, nämlich formierend. Da in diesem Falle der Entladestrom in die ursprünglich negativen Platten der spannungslosen Zellen eintritt. so verwandelt er sie in positive, die ursprünglich positiven Platten in negative; es findet also Umladung statt. Diese führt dann zu einer Zerstörung der Platten. die Masse der negativen läuft aus, die positive krümmt sich und wächst stark an.

Ebenso wie die zu geringe Ladung der Zellen ist auch ihre Überladung zu vermeiden. Die unnötig lange Gasentwicklung fügt der positiven Platte einen empfindlichen Schaden zu. Die Masse wird in größerer Menge abgerissen, als wenn nur so lange geladen wird wie unbedingt erforderlich. Es wird auch die Reinigung der Batterie vom Schlamm infolgedessen früher als unter normalen Verhältnissen nötig.

Unter Umständen kann die Überladung auch Schrumpfen der Masse in negativen Gitterplatten ohne Quellmasse hervorrufen.

Ähnliches gilt von der Anwendung unzulässig hoher Stromstärken. Es geht dann die Umwandlung des Sulfats zu Superoxyd derart ungleichmäßig im Innern der Masse vor sich, daß die Platten sich im Laufe der Zeit stark verziehen und krümmen. Häufig entstehen dadurch Kurzschlüsse. Die Masse negativer Gitterplatten löst sich infolge der starken Volumänderung der Masse in der Regel vom Gitter und schrumpft stark.

Batterien mit Großoberflächenanoden verlangen bei ihrer ersten Ladung einen beträchtlichen Stromüberschuß, dessen letzte Anteile zweckmäßig unter Einschaltung mehrerer Pausen der Batterie zugeführt werden.



Die starke Überladung hat eine nicht unbedeutende Erhöhung der Kapazität des Akkumulators in der nächsten Entladung zur Folge, die auch noch auf die allernächsten Entladungen einwirkt.[1]

Akkumulatoren sollen stets nach Ablauf von höchstens 3—4 Monaten frisch geladen werden, auch wenn sie in der Zwischenzeit nicht gebraucht worden sind.

17. Die Entladung.

Die günstigste Stromstärke hierfür beträgt in Ampere etwa ein Viertel bis ein Achtel der Kapazität in Amperestunden.

Der jeweilige Ladungszustand wird: a) durch Bestimmung des spezifischen Gewichts des Elektrolyten, b) durch Messung der Klemmenspannung, c) durch Feststellung des inneren Widerstandes und d) durch die bereits abgegebene Amperestundenzahl ermittelt.

Am besten ermittelt man, welche Änderung des spezifischen Gewichts der Füllung je einem bestimmten Stande der Entladung entspricht, es genügt dann zur Beurteilung des Entladezustandes jeweils eine rasch auszuführende spezifische Gewichtsbestimmung der Säure. Das spezifische Gewicht darf nach Entnahme der garantierten Kapazität in der Regel nur um 0,025 bis 0,05 gefallen sein.

Die Spannung bildet nur dann ein genaues Maß des Entladungszustandes, wenn die Entladung mit konstantem Strom ohne jede Unterbrechung vorgenommen wird. Im praktischen Betrieb, wo sich die Entladestromstärke fortgesetzt ändert, oder sogar zeitweise auf Null gehalten wird und auch die Säuretemperatur schwankt, gibt die Spannung keinen Anhalt dafür, wieviel Amperestunden der Batterie entnommen sind. Aber auch hier ist die Beobachtung der Spannung unbedingt erwünscht, um zu verhindern, daß die auf der Bedienungsvorschrift angegebene Endspannung, die meistens 1,8 Volt beträgt, unterschritten wird.

Die Messung des inneren Widerstandes gibt verläßliche Auskunft über den jeweiligen Entladezustand; besonders bei solchen Zellen, welche im Verhältnis zu ihrer Kapazität eine geringe Menge Säure fassen, steigt der innere Widerstand mit fortschreitender Entladung beträchtlich an.

Endlich kann man sich durch Ablesen der bereits abgegebenen Strommenge an einem Amperestundenzähler über den jeweiligen Ladungszustand rasch und zuverlässig orientieren.

Wenn zwar Ladung bis zur vollen Gasentwicklung an beiden Plattensorten stattfindet, jedoch fortgesetzt nur wenige Amperestunden entladen werden, so überziehen sich die positiven Platten einer Batterie allmählich mit einer unter Umständen schwer zu beseitigenden Sulfatschicht. Wird nicht nur wenig entladen, sondern auch noch selten geladen, vielleicht nur alle 2—3 Wochen, so sulfatieren beide Plattensorten.

18. Die Lebensdauer der Zelle.

Zu weitgehende Entladung hat Kapazitätsnachlaß und Verfall der positiven Platten zur Folge.[2]

Bei normaler Entladung rechnet man dagegen erst durchschnittlich nach 10 Jahren mit einmaliger Erneuerung der positiven Platten, wenn im Jahresmittel über 70% der garantierten Kapazität entnommen werden.

Auch die negativen Platten werden mit der Zeit zerstört, der in ihrer Masse fein verteilte Rußzusatz wird im Laufe der Jahre allmählich herausgespült; andere

---

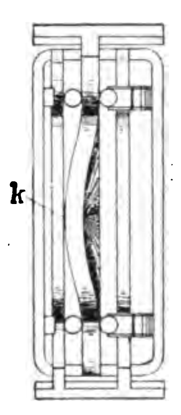
[1] E. Rumpf, Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 163. 1910.

[2] Über die Regenerierung der Akkumulatoren mit Natriumsulfat vgl. C. W. Bennett und D. S. Cole, Journ. Amer. Elektrochem. Soc. **28**. 370. 1915.

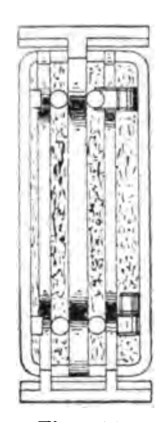
Bindesubstanzen wie Bimsstein, Bariumsulfat, bleiben zwar in den Platten, werden aber mit der Zeit unwirksam. Dann schrumpfen die einzelnen Bleipartikel nach und nach zu Klümpchen zusammen, die im Laufe der Zeit größer werden. Die Masse beginnt zu „verbleien" und die negativen Platten verlieren sehr schnell ihre Kapazität, da infolge der immer geringer werdenden Porosität der Massekuchen die Säure zu immer weniger Masseteilchen gelangen kann.

In gut gewarteten Batterien, besonders in den mit Kastenplatten und Brettcheneinbau versehenen, tritt das Schrumpfen der Massekuchen erst nach 10—15 Jahren ein.

Eine positive Platte arbeitet niemals vollständig gleichmäßig an ihrer Oberfläche und im Innern; so liegen eventuell völlig geladene Stellen neben teilweise entladenen. Infolgedessen dehnt sich die Platte verschieden stark aus und dies kann ein teilweises Krümmen zur Folge haben. Nun bringt dieses Wachsen und Sichkrümmen der positiven Platte an und für sich keinen Kapazitätsnachlaß hervor; aber die positiven Platten berühren dadurch früher den Schlamm, als wenn sie nicht wachsen würden, oder sie berühren die negativen Platten und es entsteht Kurzschluß.



Figur 321.



Figur 322.



Figur 323.

Einen derart entstandenen Kurzschluß zwischen den Platten zeigen die Fig. 321 und Fig. 322.[1])

In Fig. 323 sieht man einen anderen Fall des Kurzschlusses. Hier ist ein Bleibügel in die Zelle gefallen und berührt bei *k* die negative Platte, ferner den Schlamm. Man vermeidet solche Kurzschlüsse durch zeitweise Entfernung des Schlammes.

Gelegentliche Feststellung der Schlammhöhe und Untersuchung der Qualität des Schlammes liefert auch wichtige Aufschlüsse über eventuelle Fehler bei der Wartung des Sammlers.

Ist der Schlamm braun und lose, so hat er sich in großen Mengen in kurzer Zeit gebildet; daraus kann man schließen, daß entweder viel zu lange bei starker Gasentwicklung geladen worden ist, oder es hat dauernd sehr stark Beanspruchung der Batterie stattgefunden.

Aus der grauen Farbe und festen Konsistenz des Schlammes folgert man, daß der Schlamm bei der Ladung negativ formiert wurde. Es müssen die Platten durch einen herabgefallenen Bleibügel Verbindung mit dem Schlamm gehabt haben oder mit der Bleiauskleidung des Holzkastens.

---

[1]) F. E. Kretzschmar, Die Krankheiten des Bleiakkumulators.

Kurzschlußstellen bestimmt man leicht mit Hilfe eines Kompasses.[1]) Starke Kurzschlüsse lassen sich auch so bestimmen, daß man bei Ladung der Batterie die einzelnen Fahnen mit den Fingern befühlt. Dort, wo sich deutlich die Erwärmung einer Fahne bemerkbar macht, ist der Kurzschluß.

Besitzt eine Batterie auch nicht annähernd die garantierte Kapazität, obwohl sich keine kurzgeschlossenen Zellen vorfinden, und ist der Isolationszustand tadellos, so muß auf die Korrosion des aktiven Bleimaterials geschlossen werden.

Welche Plattensorte am Kapazitätsnachlaß des Akkumulators schuld ist, kann durch die Messung des Potentials der einzelnen Platten gegen eine Kadmiumelektrode[2]) bestimmt werden, die viel leichter zu handhaben ist als eine Wasserstoff- oder Merkurosulfatelektrode.

Vielfach läßt sich schon aus dem Aussehen der Platte auf die Art der Korrosion schließen und in erhöhtem Maße liefert die mechanische Untersuchung des Plattenmaterials wichtige Aufschlüsse.

Gute positive Platten sehen nach vollständiger Aufladung blauschwarz bis dunkelbraun aus und fühlen sich weich an. Gute negative Platten sehen nach vollständiger Aufladung hellgrau aus.

Ist die positive Platte hellgrau bis grau oder gar mit weißen Flecken bedeckt, so ist sie durch zu geringe Ladung und unzulässig tiefe Entladung sulfatiert; sieht sie dunkelbraun aus, fühlt sich aber hart und sandig an, so war sie zu wenig beansprucht.

Ist die negative Platte gekrümmt, so wurde sie umgeladen. Ist ihre Masse geschrumpft, so läßt sich daraus auf starke Beanspruchung in Verbindung mit hohen Ladeströmen oder Überladung bei ständiger Gasentwicklung schließen. Ist die Masse ein festes Stück Blei geworden, so ist sie sehr alt oder aber, wenn es sich um Gitterplatten handelt, fehlen Quellmittel in der Masse.

Bei der mechanischen Untersuchung entnimmt man der Platte stets in geladenem Zustande etwas Material.

Läßt sich die der negativen Platte entnommene Masse ohne Anstrengung zwischen den Fingern feinkörnig zerreiben, so ist sie in tadellosem Zustande. Bleiben beim Zerreiben nicht glänzende, grobkörnige Stückchen zurück, so ist die Masse sulfatiert. Die Kapazität dürfte dann gesunken sein, läßt sich aber durch geeignete Mittel (siehe unten) wieder herstellen.

Ist ein Zerreiben der Masse unmöglich, so ist Verbleiung zu konstatieren. Die Wiederherstellung der Kapazität ist in diesem Falle unmöglich.

Die der positiven Platte entnommene Masse fühlt sich, falls sulfatiert, hart und sandig an.

Das Sulfat im Innern der Masse kann meistens durch Überladung beseitigt werden, die man entweder mit äußerst schwachem Strom oder mit beliebigem Strom unter Einschaltung von Ruhepausen ausführt. Um einen Sulfatüberzug an der positiven Platte zu beseitigen, überladet man die Zelle, das heftig aufsteigende Gas reißt dann häufig das Sulfat allmählich ab. Eine andere Methode besteht in der mehrmaligen tiefen Entladung mit möglichst niedrigem Strome bis zur zulässigen Spannungsgrenze; es wird dann durch die starke Volumänderung die Sulfatschicht derart gelockert, daß sie durch die starke Gasentwicklung gegen Schluß der Ladung abblättert. Es wird ferner empfohlen, die stark sulfatisierten Platten mit destilliertem Wasser gründlich auszulaugen, dieses dann durch 5%ige Natronlauge zu ersetzen, nunmehr die Zelle aufzuladen, sie nach Beendigung der Ladung wieder mit destilliertem Wasser auszuwaschen und endlich mit Akkumulatorensäure zu füllen und aufzuladen.

---

[1]) F. E. Kretzschmar, a. a. O. S. 72.

[2]) Solche Hilfselektroden aus amalgamiertem Kadmiumblech stellt die Akkumulatorenfabrik A.-G. Berlin her. Näheres siehe bei F. E. Kretzschmar, a. a. O. S. 84.

D) Die Geschichte des Bleiakkumulators.[1]

Das Blei im Sekundärelement hat zuerst Sinsteden[2]) verwendet, der eigentliche Erfinder des Bleisammlers ist jedoch erst Gaston Planté[3]), der im Jahre 1859 durch einen Vorschlag Jacobis, für die Telegraphie sekundäre Ströme zu verwenden, zum Studium dieser Zellen veranlaßt wurde.

Planté rollte zwei Bleiplatten, die durch ein dickes Tuch voneinander getrennt waren, zu einer Spirale auf und setzte dieselben in einen Glaszylinder mit 10%iger Schwefelsäure. Das so entstandene Element, welches eine Bleioberfläche von 0,09 qm hatte, lud er mit zwei hintereinander geschalteten Bunsenelementen. Er gibt dafür folgende Vorschriften:

Man lasse am ersten Tage 6- bis 8mal den Strom von zwei Bunsenelementen in abwechselndem Sinne durch die Spiralen gehen, zugleich lasse man die Zeitdauer der Ladung wachsen von einer Viertelstunde bis zu einer Stunde. Nach jeder einzelnen Ladung entlade man den Sammler. Zum Schlusse lasse man jedoch das Element in einem bestimmten Sinne geladen stehen bis zum nächsten Tage. An diesem fahre man fort mit der Behandlung, dabei stets die Dauer der Ladung und des Stehenlassens vergrößernd. Ist das Element durch eine solche fortgesetzte Behandlung bis zum Maximum der Leistungsfähigkeit gekommen, so soll dasselbe nicht mehr in verschiedenen Richtungen von dem ladenden Strome durchlaufen werden, sondern ist stets in einer Richtung zu laden bzw. zu entladen. Das sonst geniale Verfahren Plantés war viel zu zeitraubend, um technisch anwendbar zu sein[4]), man suchte deshalb das Plantésche Formierungsverfahren durch andere zu ersetzen.

Die Einführung der elektrischen Beleuchtung im Jahre 1879 und damit das Verlangen nach starken Strömen, sowie das Erscheinen der Plantéschen Monographie „Recherches sur l'Electricité" lenkten die Aufmerksamkeit auf das Problem des Bleisammlers. Die dadurch veranlaßten Versuche führten zur Entdeckung der gepasteten Masseplatte.

Das hierdurch gegebene Verfahren beruht darauf, daß ein Gemenge von Bleioxyd oder Mennige (Faure[5]) oder ein solches von feinem Bleistaub (Volckmar[6]) und Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,1—1,2 unter Bildung von Bleisulfat zu einem Zement erhärtet. Wird dieser auf einer zu seiner Festhaltung geeigneten Bleiplatte erzeugt und werden solche Platten in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,1—1,2 einander gegenüber gehängt und einem elektrolysierenden Strome ausgesetzt, so wird auf der vom negativen Strome getroffenen Platte das Bleisulfat zu Bleischwamm, auf der entgegengesetzten zu Bleisuperoxyd geladen.

Die Electrical Power Storage Comp. in London erwarb die Patente von Faure, Volckmar und Selton und hat im Jahre 1882 den ersten fabrikatorischen Betrieb aufgenommen.[7])

Die Konstruktion eines möglichst vollkommenen Trägers beschäftigte nunmehr eine große Anzahl Erfinder. Correns[8]) hat solche aus 5% Antimon enthaltendem

[1]) Strecker, Elektrotechn. Ztschr. 1891, S. 435; E. Hoppe, Die Akkumulatoren für Elektrizität, 2. Aufl., Berlin 1892; E. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, Bd. II, Braunschweig 1894; F. Haber, Grundrisse der technischen Elektrochemie, München 1898; L. Lucas, Die Akkumulatoren, 2. Aufl., Leipzig 1917; Jumeau, Les Accumulateurs électriques, 2. Aufl., Paris 1907; F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., Leipzig 1915. Zentralbl. f. Akkumulatorentechnik (erscheint nicht mehr).

[2]) Sinsteden, Pogg. Ann. **92.** 19. 1854.

[3]) Gaston Planté, C. R. **49.** 402. 1859; **50.** 640. 1860; **66.** 1255. 1869; Pogg. Ann. **59.** 655. 1860; Ann. de Chim. et de Phys. (4) **15.** 178. 1868.

[4]) Die Firma Breguet & Comp. in Paris erzeugte Plantéakkumulatoren, die aber keine umfangreichere Verwendung gefunden haben.

[5]) Paris 1879; deutsche Übersetzung: Untersuchungen über Elektrizität, Wien 1886.

[6]) D.R.P. 19026, 1881.

[7]) D.R.P. 19928, 1881.

[8]) Correns, Ztschr. d. Ver. dtsch. Ing. **31.** 133.

Hartblei hergestellt: Es werden zwei quadratisch durchbrochene Gitter mit ihren erweiterten Seiten so übereinander gelegt, daß die Rippen der einen die der anderen kreuzen, und dazwischen wird Mennige gepreßt.

Das alte PLANTÉsche Verfahren wurde dann von HENRY TUDOR in Luxemburg wieder aufgenommen, technisch vervollkommnet und mit dem FAUREschen Verfahren kombiniert. Solche Tudorzellen bestehen aus positiven Planté-Platten und negativen gepasteten.

Aus der positiven Tudorplatte entwickelte sich im Jahre 1896 durch die Bemühungen der Akkumulatorenfabrik A.-G. Hagen die „Großoberflächenplatte"[1]) und von diesem Zeitpunkte an haben die Tudorzellen eine immer stärker zunehmende Bedeutung erlangt.

19. Anschauungen über die Vorgänge im Bleisammler.

Nach dem Erfinder des Bleiakkumulators GASTON PLANTÉ[2]) besteht der chemische Vorgang im Bleisammler im wesentlichen in einer Oxydation und Reduktion der Bleiplatten. Bei der Ladung wird die Schwefelsäure in ihre Bestandteile zerlegt. Der ausgeschiedene Sauerstoff oxydiert dann die positive Bleielektrode zu Bleisuperoxyd, während an der negativen Elektrode das vorhandene Bleioxyd zu Bleischwamm reduziert wird. Bei der Entladung geht das Superoxyd wieder in eine niedere Oxydationsstufe über und der Bleischwamm wird in Oxyd verwandelt.

Die chemische Untersuchung der wirksamen Substanzen im Bleiakkumulator veranlaßte J. H. GLADSTONE und A. TRIBE[3]) eine andere Theorie zu entwickeln. Sie beobachteten, daß die Dichte der Akkumulatorsäure bei der Entladung sinkt und während der Ladung wieder ansteigt, und zwar zeigte sich die Quantität der verschwundenen bzw. gebildeten Säure annähernd proportional der durch das Element gegangenen Strommenge. Sie schlossen aus dieser Tatsache, daß die Säure sich bei der Entladung mit den Platten vereinigt haben müsse, und bestätigten diese Vermutung durch Analysen, welche ergaben, daß sich während der Entladung eine der Strommenge proportionale Quantität Bleisulfat bildet. Nach dieser „Sulfattheorie" drückt den stromliefernden Prozeß im Bleisammler die einfache Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

aus, die sich durch zahlreiche spätere Untersuchungen vollauf bestätigt hat. Die Anschauungen jedoch, die wir heute über den Verlauf der Einzelvorgänge im Bleisammler haben, unterscheiden sich von denen von GLADSTONE und TRIBE.

Nach diesen Forschern finden bei der Ladung die folgenden Einzelvorgänge statt:

$$PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4 \text{ (neg. Pol)}$$

$$PbSO_4 + SO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4 \text{ (pos. Pol)}$$

und bei der Entladung:

$$Pb + SO_4 = PbSO_4 \text{ (neg. Elektr.)}$$

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O \text{ (pos. Elektr.).}$$

Wogegen nach den heute wohl allgemein geltenden Anschauungen bei der Ladung der positiven Elektrode Plumboionen ($Pb^{\cdot\cdot}$) zu Plumbiionen ($Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) oxydiert, bei der Entladung Plumbiionen zu Plumboionen reduziert werden, und somit bei der Ladung der folgende Vorgang vor sich geht:

---

[1]) D.R.P. 51031, 1888.

[2]) GASTON PLANTÉ, Recherches sur l'Electricité, Paris 1871, deutsche Übersetzung von WALLENTIN, Wien 1886.

[3]) J. H. GLADSTONE und A. TRIBE, Die chemische Theorie der sekundären Batterien nach Planté und Faure; deutsche Übersetzung von R. v. REICHENBACH, Wien 1884.

$PbSO_4 + SO_4'' + 2\oplus = Pb(SO_4)_2$ und $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$
und bei der Entladung:

$PbO_2 + 2H_2SO_4 = Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$ und $Pb(SO_4)_2 = PbSO_4 + SO_4'' + 2\oplus$
und an der negativen Elektrode die Vorgänge:

$PbSO_4 = Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' = Pb + 2\oplus + SO_4''$ bzw. $Pb + 2\oplus + SO_4'' = PbSO_4$
stattfindet.

Auf Untersuchungen von Elbs[1]) über die elektrolytische Entstehung von Plumbisalzen fußend, hat unter Zuhilfenahme der Ionentheorie die geschilderte Anschauung M. Le Blanc[2]) entwickelt.

Die ähnliche, jedoch ohne Anwendung der Ionentheorie entwickelte Anschauung von K. Elbs[3]) führt zum unzutreffenden Schluß, daß der Akkumulator ein irreversibles Element ist und konnte sich deshalb nicht behaupten.

Eine bezüglich des Vorganges an der Superoxydelektrode von der obigen verschiedene Theorie hat C. Liebenow[4]) entwickelt. Er geht von der Annahme aus, daß in einer Bleisulfatlösung außer $Pb^{\cdot\cdot}$- und SO_4''-Ionen auch zweifach negativ geladene PbO_2''-Ionen vorhanden sein müssen, indem die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen sich mit den O''-Ionen des Wassers zu einem gewissen Bruchteil zu PbO_2''-Ionen vereinigen werden. Die Superoxydelektrode ist als eine bezüglich der PbO_2-Ionen reversible Elektrode zu betrachten.

Bei der Entladung spielt sich folgender Vorgang ab:

$$PbO_2'' + 4H^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O \quad \text{und} \quad Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' = PbSO_4$$

und bei der Ladung:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O = PbO_2'' + 4H^{\cdot}\ .$$

Nach der Berechnung von Dolezalek[5]) enthält die mit Bleisulfat gesättigte 0,1-n. Schwefelsäure jedoch nur etwa $4 \cdot 10^{-50}$ g/Mol PbO_2'' pro Liter und die Akkumulatorensäure noch viel weniger.

Neben dem oben geschilderten Vorgang der Entstehung und Reduktion von Plumbiionen kann wohl auch die Bildung und Zerstörung von Superoxydionen die Ladung bzw. Entladung des Bleisammlers vermitteln, jedenfalls ist aber von diesen parallel verlaufenden Vorgängen der erstgenannte vorherrschend.

Auch eine primäre Wasserstoff- und Sauerstoffbildung an den Polen ist als konkurrierender Vorgang möglich, der dann eine sekundäre Oxydation der Bleiverbindung bewirkt. Solange reichlich Bleisulfat vorhanden ist, wird sich dieser Vorgang jedenfalls nur in sehr bescheidenem Maße geltend machen können.

Eine ähnliche Anschauung wie Liebenow entwickelte W. Löb[6]), der hydrolytische Spaltung des Bleisulfats und Dissoziation beider hydrolytischer Spaltstücke annimmt, so daß die Ionen $PbO_2''/H_2^{\cdot\cdot}$, $H_2^{\cdot\cdot}/SO_4''$ entstehen.

Die Theorie von Darrieu[7]) bedarf noch der Erwähnung. Sie nimmt an, daß bei der Ladung des Akkumulators in verdünnter Säure primär Überschwefelsäure entsteht, welche sich dann sekundär mit Bleisulfat zu Superoxyd und Schwefelsäure umsetzt. Bei der Entladung bildet sich an der Bleischwammelektrode Blei-

---

[1]) K. Elbs, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 70. 1896; K. Elbs und F. Fischer, ebenda **7.** 343. 1900; vgl. auch F. Foerster, ebenda **3.** 525. 1897.

[2]) M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 1. Aufl., 1896; vgl. auch F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 202.

[3]) Vgl. die Diskussion zwischen K. Elbs und W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 70. 1896, sowie ebenda **6.** 46. 1899.

[4]) C. Liebenow, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 420, 653. 1895.

[5]) F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators, S. 25.

[6]) W. Löb, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 495. 1895.

[7]) Darrieu, Lum. électr. **44.** 513. 1892; vgl. auch P. Schoop, Über die Planteakkumulatoren. 1898, S. 487.

suboxyd, an der Superoxydelektrode primär Bleioxyd, welche Stoffe sich sekundär mit der Schwefelsäure zu Sulfat vereinigen.

Es zeigte sich jedoch[1]), daß unter normalen Bedingungen im Bleisammler sich keine Überschwefelsäure bildet, daß ferner die Überschwefelsäure Bleisulfat überhaupt nicht zu Superoxyd zu oxydieren vermag, sondern im Gegenteil Superoxyd zu Sulfat unter Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff zersetzt. Auch reine energetische Überlegungen widerlegen diese Theorie.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, kommt der Bleisammler in manchen Punkten den Forderungen des idealen Akkumulators (S. 673) sehr nahe. Jedoch besitzt dieses Element einen wesentlichen Mangel, der sich, namentlich wenn es sich um Traktionsbatterien handelt, sehr empfindlich bemerkbar macht: das störende hohe Gewicht des Bleisammlers, welches durch das hohe spezifische Gewicht und das hohe elektrochemische Äquivalent des Bleis bedingt ist.

An zahlreichen Versuchen, den Bleisammler durch einen leichteren und auch weniger Wartung beanspruchenden zu ersetzen, hat es nicht gefehlt, doch hat von den vielen vorgeschlagenen Typen allein einer, der Edison-Jungner-Akkumulator, eine praktische Anwendung gefunden.

II. Der Eisen-Nickelsuperoxydsammler.

Im Eisen-Nickelsuperoxydsammler, der auch als Edisonakkumulator oder kurz Eisenakkumulator bezeichnet wird, sind als aktive Massen feinverteiltes Eisen und Nickelsuperoxyd in Kalilauge gegeneinander geschaltet. Dieses Element zeigt im Ruhezustand eine Klemmenspannung von 1,36 Volt; beim arbeitenden Eisenelement rechnet man mit einer mittleren Spannung von etwa 1.2 Volt.

A) Die Vorgänge im Eisensammler.[2])

20. Der Vorgang an der Eisenelektrode.

Eisen sendet in Kalilauge Ferroionen in Lösung, es findet der Vorgang $Fe \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ statt. Die Ferroionen reagieren mit der Kalilauge, das dabei gebildete Ferrohydroxyd umhüllt bald das Eisen und hindert seine weitere Auflösung. Zu diesem Stillstand der Eisenauflösung kommt es um so schneller, je höher die Elektrode belastet ist. Die Stromlieferung übernimmt jetzt das Ferrohydroxyd dadurch, daß es zu Ferrihydroxyd wird: $Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$. Das gebildete Ferrihydroxyd kommt immer mehr mit dem Eisen in Berührung und oxydiert es zu Ferrohydroxyd. Dieselbe Oxydation, die durch die Umhüllung des Eisens mit dem Ferrohydroxyd mechanisch vereitelt wurde, wird jetzt eben vom Ferrihydroxyd weiter geleitet. Es können demnach am Eisenpol zwei Vorgänge, die Bildung von Ferro- und Ferrihydroxyd, nebeneinander verlaufen, die noch dadurch eine Verwicklung erfahren, daß das Ferrihydroxyd unter Ferrohydroxydbildung verschwindet.

Mit dem Eintreten des zweiten Vorganges ist das Sinken der Spannung um 0,1—0,15 Volt verbunden, das auch nach Stromunterbrechung erst nach erheblicher Zeit rückgängig gemacht wird. So ist man bestrebt, den zweiten Vorgang bei der Betätigung der Eisenelektrode zu vermeiden; das gelingt durch Zusatz von einigen

---

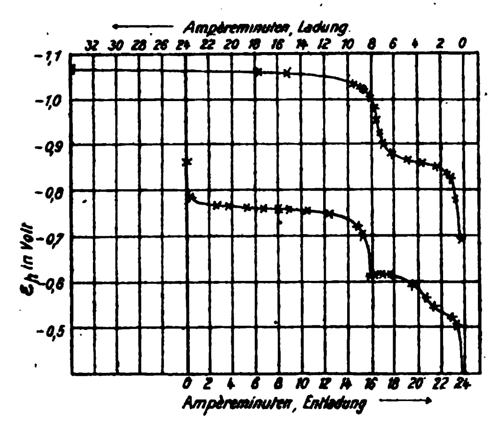
[1]) Elbs und Schönherr, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 417. 1895; **3.** 245 und 471. 1896; vgl. Gladstone und Hibbert, Chem. News **65.** 309. 1892; M. Mugdan, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 309. 1899.

[2]) Edison, D.R.P. 157290, 170558, 174676, 190263 u. 203284; J. Zedner, Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 809. 1905 und **12.** 463. 1906; K. Elbs, ebenda **11.** 734. 1905; F. Foerster, ebenda **11.** 948. 1905; **13.** 414. 1907 und **14.** 285. 1908; Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 225; F. Foerster und V. Herold, Ztsch. f. Elektrochem. **16.** 461. 1910; J. Woost, Diss. Dresden 1912; O. Pattenhausen, Diss. Dresden 1916.

Prozenten feinverteilten Quecksilbers zur aktiven Masse. Um sicher nur mit dem ersten Vorgang zu arbeiten, wird zudem die Kapazität der Eisenelektrode erheblich größer gewählt als die der Superoxydelektrode.

Die Änderung des Potentials der Eisenelektrode beim Lade- bzw. Entladevorgang zeigt Fig. 324.[1]) Man sieht, wie beim Auftreten des zweiten Vorganges die Spannung um etwa 0,12 Volt und dann, sobald die Ferrohydroxydschicht so dick geworden ist, daß sie das Eisen sogar vor der Einwirkung des Ferrihydroxyds schützt, sehr rapid sinkt. Die Figur zeigt außerdem eine kurze, doch klar erkenntliche Einbiegung. Diese rührt vom Übergang des Ferrohydroxyds in eine andere, um etwa 0,09 Volt positivere Modifikation her.[2])

Eisen wird bei anodischer Betätigung in Alkalilauge bekanntlich passiv (siehe S. 524). Die Benützung eines besonders präparierten feinverteilten Eisenpulvers im Edisonakkumulator bezweckt nicht nur, dessen Kapazität zu erhöhen, sondern auch dem Passivwerden der Eisenelektrode vorzubeugen. Man reduziert zu diesem Zwecke äußerst feinverteiltes Eisenoxyd, dem etwas Quecksilberoxyd beigemengt ist, in mäßiger Hitze (bei etwa 480°) mit Wasserstoff. Das wasserstoffhaltige feinverteilte Eisen ist selbstentzündlich. Um ihm diese Eigenschaft zu nehmen, wird es nach seiner Darstellung in kaltem Wasser abgeschreckt, dabei bildet sich eine Eisenoxyduloxydschicht, die erst beim Aufladen des Sammlers reduziert wird.



Figur 324.

Das geschilderte Herstellungsverfahren der Eisenelektrode kann nicht etwa durch ein elektrolytisches Formierungsverfahren des Eisenoxyds ersetzt werden; es sind sogar bestimmte Vorsichtsmaßregeln erforderlich, um die Rückverwandlung des bei der Entladung gebildeten Oxyds in Eisenpulver bei der Ladung zu erzielen und die ursprüngliche Kapazität des Sammlers zu erhalten. Die so weitgehende Oxydation des Eisens, daß aus der Oxydhülle bei der Reduktion massives Eisen wird, das dann die darunter liegenden Oxydmengen vor der weiteren Reduktion schützt, muß eben vermieden werden; die entladene Eisenelektrode soll stets noch reichlich Eisenpulver enthalten. Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit der der Vermeidung der oben erwähnten zweiten Entladungsstufe, der Bildung von Ferrioxyd. Solange im Eisensammler lediglich der erste Entladungsvorgang, unmittelbare Ferrooxydbildung, erfolgt, läßt sich die ursprüngliche Kapazität des Sammlers durch den Ladevorgang wieder herstellen. Um aber auch bei Vermeidung der zweiten Entladungsstufe eine hohe Kapazität zu erreichen, ist der Quecksilberzusatz zum Eisenpulver unentbehrlich. Die Entdeckung der diesbezüglichen Wirksamkeit des Quecksilbers durch Edison war eine der Vorbedingungen des Baues eines praktisch verwendbaren Eisensammlers.

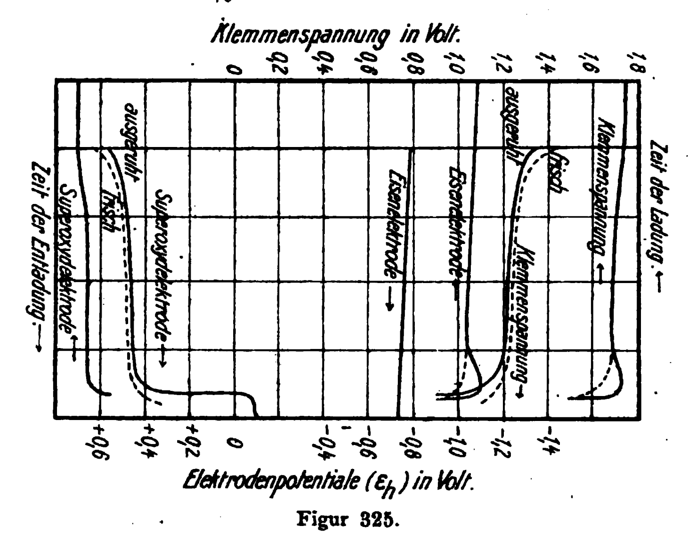
Die Ladekurve einer Eisenelektrode zeigt Fig. 325[3]); man sieht, daß kurz nach Beginn der Ladung die Spannung einen Höchstwert erreicht, dessen Auftreten durch den Quecksilbergehalt der Elektrode verursacht ist. Die Ladung der Eisenelektrode erfolgt nämlich mit Wasserstoffentwicklung; zu Beginn der Ladung erfolgt sie an den in der Elektrode vorhandenen Quecksilberteilchen, wozu sie einer

[1]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 225, entnommen.
[2]) Vgl. O. Pattenhausen, Diss. Dresden 1914.
[3]) F. Foerster, a. a. O. S. 225 entnommen.



beträchtlichen Überspannung bedarf (siehe S. 567). Sowie dann durch den Ladevorgang Eisen freigelegt wird, geschieht die Wasserstoffentwicklung an diesem Metall, wodurch die hohe Überspannung vermieden wird.

Während der Quecksilberzusatz auf die Kapazität erhöhend wirkt, beeinflußt ein Zusatz von Kadmium den Nutzeffekt sehr günstig.[1] Im Gegensatz zur Bleiabscheidung bei der Ladung des Bleiakkumulators, wo bis auf die letzte Phase der Ladung keine Wasserstoffentwicklung stattfindet, wird beim Laden des Edisonakkumulators gleichzeitig mit der Eisenabscheidung Wasserstoff entwickelt, was einen geringen Nutzeffekt besonders dann zur Folge hat, wenn die Ladung bei kleiner Stromstärke erfolgt; Kadmiumzusatz zum Eisen hat nun die günstige Wirkung, daß die Wasserstoffentwicklung beim Ladevorgang eingeschränkt wird, daß dieser Vorgang statt 1,8 Volt nur 1,5 Volt beansprucht und nur in der letzten Phase die ersterwähnte Spannung. Das ist gleichbedeutend mit einer Verbesserung des Nutzeffekts um etwa 15%.



Figur 325.

Um die erwähnte Wirkung zu erzielen, muß das Eisen einen beträchtlichen Kadmiumgehalt aufweisen; solche Gemische von Eisen- und Kadmiumpulver erzeugt man durch Elektrolyse stark konzentrierter, ungefähr äquimolekularer Lösungen von Ferrosulfat und Kadmiumsulfat mit hoher Stromdichte. Der hohe Kadmiumpreis erschwert die weitgehende Anwendung solcher Metallgemische beim Bau von Edisonzellen.

21. Der Vorgang an der Nickelsuperoxydelektrode.

Bei der elektrolytischen Oxydation von $Ni(OH)_2$ in 2,8-n. Kalilauge kann ein Potential von etwa $E_H = + 0{,}6$ Volt erreicht werden (siehe Fig. 325); dieser Wert sinkt nach Unterbrechung des Stromes allmählich im Laufe von Tagen bis zu $E_H = + 0{,}48$ Volt, dem Potential des Ni_2O_3 entsprechend.[2] Gleichzeitig mit dem Potentialabfall gibt die Elektrode reichlich Sauerstoff ab. Aus diesem Sachverhalt kann geschlossen werden, daß bei der elektrolytischen Oxydation des $Ni(OH)_2$ ein Gemisch von NiO_2 und Ni_2O_3 entsteht. Daß diese zwei Verbindungen sich zu einer ihrer Zusammensetzung stetig ändernden Adsorptionsverbindung vereinigen, folgt aus der Stetigkeit der Abnahme des Potentials des Gemisches.

[1]) W. Jungner, D.R.P. 229542.
[2]) F. Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 414. 1907.



Die aktive Masse der positiven Elektrode des Edisonakkumulators besteht aus frisch gefälltem grünem Nickelhydroxyd. Beim Formieren wird diese Verbindung, wie oben erörtert, in NiO_2 übergeführt, das aber zum Teil sofort in Ni_2O_3 und O_2 zerfällt. Der so frei gewordene Sauerstoff dient zur Oxydation des noch vorhandenen $Ni(OH)_2$ und entweicht erst, wenn kein $Ni(OH)_2$ mehr vorhanden. Unterbricht man die Elektrolyse, wenn dieser Punkt erreicht ist, so findet man auf 1 Atom Ni mehr als 0,55 Atome aktiven Sauerstoff, während Ni_2O_3 nur 0,50 verlangt.[1]) Jedenfalls muß demnach die Elektrode in diesem Zustand neben Ni_2O_3 erhebliche Mengen von NiO_2 enthalten. Diese verschwinden im Ruhezustand des Eisensammlers immer mehr, so daß schon wenige Stunden nach Unterbrechung des Ladestromes der stromliefernde Vorgang praktisch ausschließlich der Übergang von Ni_2O_3 in $Ni(OH)_2$ wird. Im frisch geladenen Eisensammler findet außerdem der stromliefernde Übergang von $4NiO_2$ in $2Ni_2O_3$ und O_2 statt, der dem oben genannten, mit einem mehr als 0,1 Volt tieferen Potential stattfindenden Vorgang bald den Platz räumt.

Der stromliefernde Vorgang an der positiven Elektrode ist demnach praktisch nahezu ausschließlich der Übergang von Ni_2O_3 in $Ni(OH)_2$. Ist das Ni_2O_3 verbraucht, so sinkt die Spannung um etwa 0,5 Volt und es tritt eine weitere Entladungsstufe geringer Kapazität auf. Der sie veranlassende Vorgang ist noch unbekannt, übrigens wird die Entladung in der Regel noch vor ihrem Eintritt unterbrochen.

Als Elektrolyt dient meistens eine 20%ige Kalilauge. Im Gegensatz zum Bleisammler, wo dem Elektrolyten bei der Entladung beträchtliche Mengen des SO_4-Anions entzogen werden, werden hier bei der Entladung keine OH-Ionen dem Elektrolyten entzogen, sondern es findet lediglich ein Übergang dieser von der anodischen in die kathodische Masse statt. Diese wichtige Eigenschaft des Eisensammlers ermöglicht mit wenig Elektrolyt auszukommen, also nur wenig Raum in Anspruch nehmende Zellen zu bauen.

Dagegen wird bei der Entladung des Sammlers Wasser gebunden, das bei der Ladung wieder frei gemacht wird. Beim Laden, bei der Erzeugung von 2×96500 Coulomb, verschwinden nicht 3 Mol Wasser der Gleichung:

$$Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 + 2\oplus + 2\ominus$$

entsprechend, sondern nur 1,8 Mol. Die Analyse lehrt nämlich, daß das an der positiven Elektrode entstehende Ni_2O_3 1,2 Mol Wasser enthält[2]), so daß der Entladungsvorgang durch die folgende Gleichung dargestellt wird[3]):

$$Fe + Ni_2O_3,\ 1{,}2H_2O + 1{,}8H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 + 2\oplus + 2\ominus\ .$$

Infolge des Eingehens des Wassers in die aktive Masse tritt eine, jedenfalls geringe Konzentrationsänderung des Elektrolyten ein, deren Einfluß auf die E.K. des Sammlers sich leicht berechnen läßt.

Man denkt sich zwei Eisensammler, die mit verschieden konzentrierter Kalilauge gefüllt sind, gegeneinander geschaltet und berechnet die Arbeit, die beim Übergang von 1 Mol Wasser von der verdünnteren Lösung nach der konzentrierteren zu gewinnen ist. Diese hängt allein vom Dampfdruck der zwei Lösungen p_1 und p_2 und der Temperatur T ab und ist $A = RT \ln p_2/p_1$; da $A = nFE$, so ergibt sich für E, der Differenz der Spannungen der zwei Zellen, bei Berücksichtigung, daß 1,8 Mole Wasser pro $2F$ überführt werden, der Wert $E = 0{,}9 \cdot 0{,}0002\, T \log p_1/p_2$. Nach dieser Formel berechnet sich, im Falle, daß die eine Zelle 3-n., die andere 5,5-n. Kalilauge enthält, $E = 3$ Millivolt, übereinstimmend

---

[1]) F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 227.

[2]) Vgl. J. M. van Bemmelen, Ztschr. f. anorg. Chem. **13**. 283. 1896; **18**. 14. 1898; **20**. 185. 1899.

[3]) F. Foerster, a. a. O. S. 227.

mit dem experimentellen Ergebnis. Es handelt sich demnach im Eisensammler nur um praktisch vernachlässigbare Spannungsänderungen, die infolge der Konzentrationsänderung des Elektrolyten auftreten.

Die Abhängigkeit des dem Vorgang $Ni^{\cdots} \longrightarrow Ni^{\cdot\cdot} + \oplus$ entsprechenden Potentials von der Hydroxylionenkonzentration wird durch die Formel:

$$E = 0{,}0002\, T \frac{K}{C_{OH'}}$$

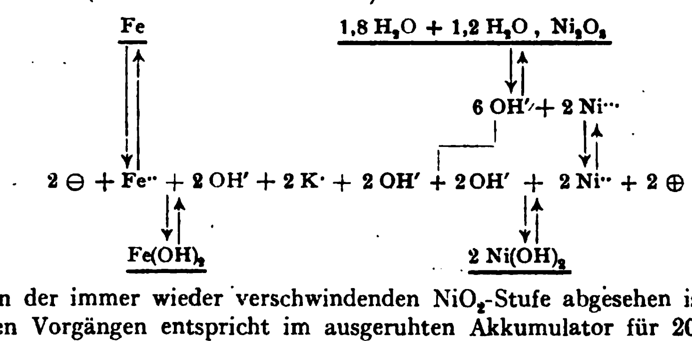
gegeben. Diese ergibt sich z. B. aus dem bekannten Wert des Bleisuperoxydpotentials

$$E = + \frac{0{,}0002\, T}{2} \log \frac{k\, c_{Pb^{\cdots\cdot}}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}}}$$

durch folgende Überlegung: Sowohl das Nickelhydroxyd wie das Nickelsesquioxyd sind schwerlöslich, die Konzentration ihrer Ionen hängt somit allein von der OH-Ionenkonzentration ab und berechnet sich aus dem Löslichkeitsprodukt $C_{Ni^{\cdot\cdot}} \times (C_{OH'})^2 = K_1$ bzw. $C_{Ni^{\cdots}} \times (C_{OH'})^3 = K_2$. Die obige Formel nimmt demnach im Falle des Nickelsesquioxydpotentials die zuerst erwähnte einfache Form an.

Auf die Konstanz und Größe der Kapazität der Anode wirkt ein Zusatz von Lithiumhydroxyd zur Kalilauge sehr günstig ein. Das Lithium bedingt vermutlich eine feinere Verteilung der Anodenmasse, von der es adsorbiert wird und so im Laufe des Betriebes aus dem Elektrolyten verschwindet.

Der im Eisensammler stattfindende Gesamtvorgang läßt sich sehr anschaulich mit Hilfe des folgenden von F. FÖRSTER[1]) entworfenen Schemas übersehen:



wobei von der immer wieder verschwindenden NiO_2-Stufe abgesehen ist.

Diesen Vorgängen entspricht im ausgeruhten Akkumulator für 20%ige Kalilauge bei 18° eine E.K. von 1,36 Volt; der frisch geladene Sammler hat dagegen eine E.K. von etwa 1,42 Volt. Die E.K. der Edisonzelle ändert sich für 1° um etwa $^1/_{10000}$ ihres Wertes.

B) Die Herstellung des Eisensammlers.[2])

Die die aktive Masse enthaltenden Behälter des Edisonakkumulators sind flache, fein perforierte, vernickelte Stahltaschen (Taschenzellen) oder aber Röhrchen aus durchlochtem Stahlblech, die noch durch mehrere Ringe versteift sind (Röhrenzellen), wie sie Fig. 327 zeigt; Fig. 326 enthält die Abbildung einer positiven Platte.

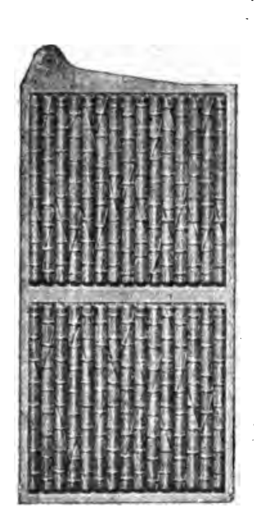
Während die Masse der negativen Elektrode (feinverteiltes Eisen, dem etwas Quecksilberoxyd beigemengt ist) die Elektrizität gut leitet, ist das grüne gefällte Nickelhydroxyd, womit die Behälter der positiven Elektrode gefüllt werden, kein

---

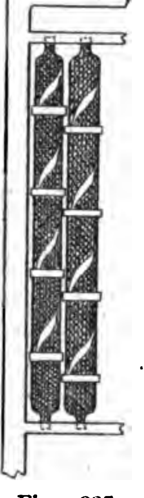
[1]) F. FOERSTER, a. a. O. S. 227.

[2]) EDISON, D.R.P. 157290, 170558, 174676, 190263 und 203284; M. KAMMERHOFF, Der Edisonakkumulator, Berlin 1910; Der Edison-Nickel-Eisen-Akkumulator, Verlag deutsche Edison-Akkumulatoren Comp., Berlin N.; W. D. TREADWELL, Akkumulatoren, Enzyklopädie der technischen Chemie, I, Berlin 1914.

guter Leiter. Vor der Entdeckung des Edisonakkumulators hieß es allgemein, daß nur gute metallische Leiter als Material für die aktive Masse eines Sammlers geeignet sind. Eine der zahlreichen Schwierigkeiten, die Edison zu überwinden hatte, war eben, der Nickelhydroxydmasse ihre schlechte Leitfähigkeit zu nehmen. Es wurde dieser Masse etwa 20% ihres Gewichtes feinschuppiger Graphit beigemengt und dadurch das verlangte Leitvermögen verliehen. Später wurde der Graphit durch Nickel- oder Kobaltflitterchen ersetzt, die folgendermaßen erzeugt werden: Kupfer und Nickel werden aus ihren Sulfatlösungen abwechselnd auf rotierende Zylinder niedergeschlagen. Die Dicke einer Schicht überschreitet kaum $^1/_{1000}$ mm. Die dünne Folie wird vom Zylinder abgelöst und in kleine Quadrate von 1,6 mm Kantenlänge zerschnitten; nach dem Herauslösen des Kupfers mit $(NH_4)_2SO_4 + CuCl_2$ oder anderen chemischen Agenzien bleiben die kleinen Nickelflitterchen zurück.



Figur 326.



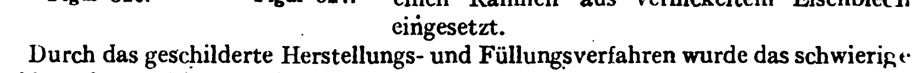
Figur 327.

Häufig dient als Füllmasse ein Gemisch von 60 Teilen Nickelhydroxydul, 20 Teilen Nickelflitterchen und 20 Teilen Melasse.

Die Füllung der Röhren mit Nickelhydroxyd und den Nickelschüppchen erfolgt automatisch; in sehr rascher Aufeinanderfolge wird einmal das eine, einmal das andere eingefüllt. Die Einrichtung ist dabei so getroffen, daß die Nickelflitterchen auf der aktiven Masse eine dünne Schicht von liegenden Blättchen bilden, die sich ringsum an die Rohrwandung anschmiegt.

Statt in der geschilderten Art die Flitterchen durch einen Stampfprozeß aus Nickelblech herzustellen, ist nicht gelungen.

Die gefüllten Röhren werden automatisch geschlossen und dicht aneinander gereiht in einen Rahmen aus vernickeltem Eisenblech eingesetzt.



Durch das geschilderte Herstellungs- und Füllungsverfahren wurde das schwierige Problem der positiven Elektrode der Eisensammler äußerst sinnreich gelöst.

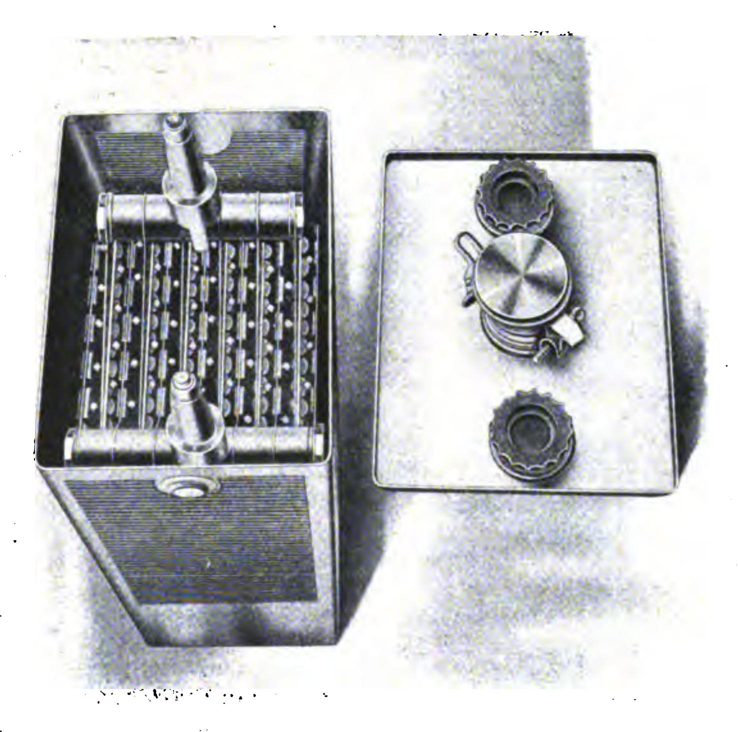
Das als negative Füllmasse dienende Gemisch von Eisenpulver und Quecksilberoxyd wird in rechteckigen Taschen von Tafeln derselben Form untergebracht. Die Taschen sind aus fein durchlochtem, dünnem, stark vernickeltem Stahlblech von etwa 8 mm Stärke gebaut; sie bestehen aus zwei flachen Kästchen, von denen das eine mit seinem Rande gerade über denjenigen des anderen greift. Die vorher brikettierte aktive Masse preßt man in das eine Kästchen und stülpt darüber das zweite. Das so erhaltene System wird erst in die Öffnung der Hauptplatte gesteckt und nunmehr einem Druck von 150—250 Atm. ausgesetzt. Bei diesem Vorgang werden die dünnen Außenwände horizontal gewellt, wodurch ein Wölben nach außen verhindert wird.

Eisenzellen, deren negative Tasche ein Gemisch von Kadmium- und Eisenpulver enthält (siehe S. 723), bringt unter dem Namen Jungnerakkumulator die Svenska Ackumulatoraktiebolaget Jungner in Stockholm in den Handel.

Die positiven und negativen Platten werden auf einem starken horizontalen vernickelten Stahlstab vereinigt, an welchem auch die Stromzuführung bzw. -abführung angebracht ist, und in die vernickelten Eisenblechgefäße (Fig. 329) eingesetzt. Eine negative Platte wird stets zwischen zwei positive gestellt und man läßt den Spielraum zwischen den einzelnen Platten wenige Millimeter nicht überschreiten. So können dann in einem Kasten von 10 × 13 qcm Grundfläche und 30 cm Höhe (z. B. im Falle der Type H 27) 2 × 9 positive und 9 negative

Platten untergebracht werden, während die Type A 6 mit nur 6 Plus- und 7 Minusplatten ausgestattet ist. Die Platten sind derart eingebaut, daß an den Enden je eine Nickelplatte steht, während daran anschließend auf jede Eisenplatte je zwei Nickelplatten folgen. Der Zellenkasten ist von innen mit Hartgummi isoliert, ebenso auch die durch den geschlossenen Deckel führende Stromleitung. Der Deckel ist derart konstruiert, daß der Luftzutritt zur Kalilauge möglichst verhindert wird, die bei der Ladung entstehenden Gase jedoch, ohne Alkalitröpfchen zu verspritzen, entweichen können.

Die Isolierung der Platten ist eine sehr zuverläßliche. Die Platten werden mit Hilfe sehr präzis arbeitender Maschinen erzeugt und so läßt sich erreichen, daß zwischen den einzelnen Taschen einer Platte ganz gleichmäßige Abstände freibleiben, die bei Gegenüberstellung von zwei Platten rechteckige Hohlräume



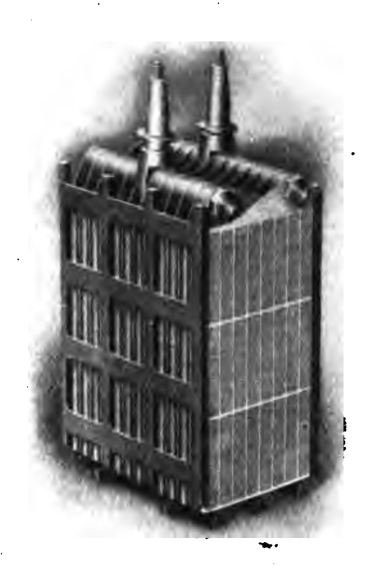
Figur 828.

schaffen. Diese Räume werden durch quadratische Hartgummistäbe besetzt, die derart sorgfältig erzeugt sind, daß ihre Stärke innerhalb weniger hundertstel Millimeter gleich ist. Die Hartgummistäbe sind in den zwischen den Taschen vorhandenen, die ganze Höhe der Platte durchlaufenden Kanälen unverrückbar festgehalten und verhindern so völlig die Berührung der Nickelplatten mit den Eisenplatten. Zwischen den Taschen verschiedener Polarität verbleibt ein Abstand von etwa 1 mm. Die auf eine „Eisenplatte“ folgenden zwei „Nickelplatten“ sind voneinander nicht isoliert, auch sind zwischen den einzelnen Taschen keine Stabisolatoren vorhanden, nur sind hier wie auch im Falle der „Eisenplatten“ an den Seiten Randisolatoren aus Hartgummi vorhanden, die gleichzeitig die Platten in ihrer Lage sichern. Die Isolierung gegen den Boden der Kanne besteht aus Hartgummiprismen. Dünne Hartgummiisolatoren, zwischen Endplatte und Kanne eingeschoben, vollenden die vollständige Isolierung der Elektroden an den Seiten.

Fig. 328 zeigt die Edisonzelle Type A 6 für 225 Amp.-Std., von oben gesehen. mit aufgeschnittenen Seitenwänden. In der Fig. 329 sieht man die Edisonzelle Type I2 für 450 Amp.-Std., in der Fig. 330 den Plattensatz derselben Zelle, wobei sich außen eine negative Platte befindet. nur ist hier der Plattensatz mit Taschen versehen und komplett eingebaut.



Figur 329.



Figur 330.

22. Nutzeffekt und Kapazität.

Mit dem Laden der Edisonzelle geht eine kathodische Wasserstoffbildung Hand in Hand, wozu sich später noch eine anodische Sauerstoffentwicklung gesellt; es bleibt daher der Nutzeffekt des Eisensammlers hinter dem der Bleizelle erheblich zurück.

Man kann im allgemeinen mit dem Zurückgewinnen von etwa zwei Dritteln der beim Laden aufgewendeten Strommenge rechnen. Da die Ladung mit etwa 1,73 Volt, die mittlere Entladung mit 1,23 Volt erfolgt, so ist der Energienutzeffekt noch geringer als der Stromnutzeffekt (Wirkungsgrad) und beträgt nur gegen 50%.

Kapazität und Energieausbeute lassen sich allerdings, eine auf Kosten der anderen, in weiten Grenzen verändern, und so kann man z. B. unter Verzicht auf die listenmäßige Kapazität die Energieausbeute bis nahe an die der stationären Bleizelle steigern.

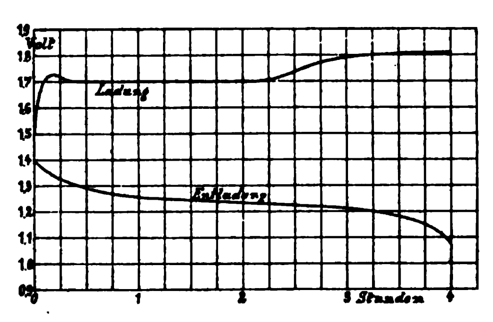
Begnügt man sich z. B. mit einer Leistung von nur 16 Wattstunden pro Kilogramm Zellengewicht, so läßt sich ein Stromnutzeffekt von 94% und ein Energienutzeffekt von 74% erreichen, wie das aus der folgenden Zusammenstellung (S. 729) hervorgeht, die sich auf eine Edisonzelle der Type H 27 bezieht, die 9 negative und 18 positive Platten von je 24 Taschen enthält. normal mit 65 Ampere geladen und mit 45 Ampere entladen wird.

Unter Zellengewicht ist das Gewicht der vollkommen betriebsfertigen Zelle zu verstehen, einschließlich Kalilauge, Holzträgern und Polverbindungen.

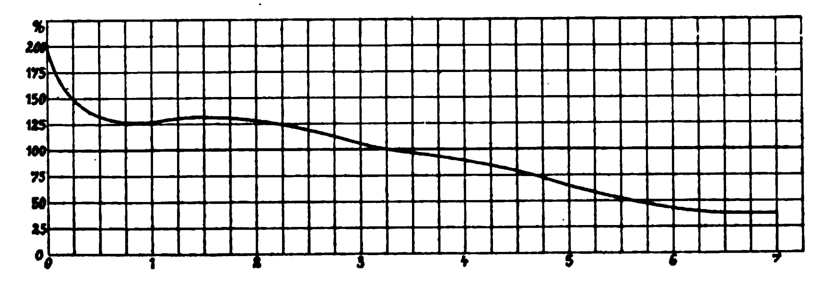
Bei Auswahl einer Edisonbatterie zum Einbau in ein Elektromobil od. dgl. wird man in Erwägung ziehen, ob es vorteilhafter ist, an Gewicht oder an Ladestrom zu sparen. Im ersteren Falle begnügt man sich mit einem Nutzeffekt nach Watt-Stdn. von etwa 52% und erhält die hohe Leistung von 24 Watt-Stdn., im zweiten Falle entnimmt man der Zelle 74% der zugeführten Energie, bekommt jedoch nur eine Leistung von 16 Watt-Stdn. pro Kilogramm Gewicht.

Ladung				Entladung				Leistung pro kg in Wattstunden	Nutzeffekt	
Stromstärke in Amp.	Zeit in Stunden	Mittlere Spannung in Volt	Zugeführte Amp.-Stdn.	Stromstärke in Amp.	Zeit in Stunden	Mittlere Spannung in Volt	Entnommene Amp.-Stdn.		nach Amp.-Stdn.	nach Wattstunden
32,5	3,45	1,61	122	22	5,15	1,28	115	16	94	74
65	2	1,67	130	45	2,40	1,25	119	16,5	92	68
65	3,45	1,78	244	45	3,53	1,23	175	24	72	52
65	3,45	1,78	244	135	1,18	1,10	175	21,5	72	46
65	10	1,77	650	45	5,10	1,23	233	32	36	25
13	10	1,64	130	12	10	1,26	120	16,5	92	70

Verlauf der Lade- und Entladekurve für den zuerst erwähnten Fall zeigt Fig. 331. Man sieht, daß die Spannung der Zelle unmittelbar nach Beginn des Ladungsvorganges auf etwa 1,6 Volt ansteigt, nach etwa 10 Minuten 1,75 Volt erreicht und dann allmählich bis auf 1,67 Volt abfällt (vgl. dazu die Ausführungen auf S. 722). Nach 2 Stunden beginnt die Spannung wieder langsam zu steigen und erreicht nach etwa $3^1/_4$stündiger Ladezeit das Maximum von 1,8 Volt. Nach weiteren 30 Minuten ist die Ladung, die insgesamt $3^3/_4$ Stunden in Anspruch nimmt, als beendet zu betrachten. Häufig verzichtet man auf die Spannungskontrolle beim Laden und richtet sich lediglich nach der Ladezeit. Ist die Edisonzelle durch die voraufgehende Entladung bis zur normalen Grenze — 1,1 bis 1,15 Volt — erschöpft, so genügt bei normaler Ladestromstärke eine Aufladung von $3^3/_4$ Stunden, um die Zelle zu befähigen, für $3^3/_4$ Stunden die normale Entladestromstärke herzugeben, bevor die Spannung wieder unterhalb 1,1 bis 1,15 Volt sinkt. Die normale Lade- und Entladestromstärke wird in der Bedienungsvorschrift angegeben, die jedem Edisonsammler beigelegt ist.



Figur 331.



Figur 332.

Im Gegensatz zu den älteren Zellen der Type H beträgt die Ladezeit der neueren Typen A, B und T 7 Stunden und die Entladezeit 5 Stunden. Die Zellen dieser neuen Typen haben bei gleichem Gewicht eine erheblich größere Kapazität. Die Röhrenzelle der Type A 6 hat z. B. eine um 25% größere Kapazität als eine gleich schwere Taschenzelle der Type H 27.

Den Verlauf des Ladestromes bei gleichbleibender Spannung und abfallender Stromstärke zeigt Fig. 332. Aus der Kurve ist ersichtlich, daß bei dieser Ladungsweise beim Einschalten der Batterie auf das Netz der Ladestrom auf etwa 200 %, also auf etwa das Doppelte des normalen ansteigt, jedoch sofort wieder anfängt abzufallen.

Die Deutsche Edison-Akkumulatoren-Gesellschaft gibt für Edison-Zellen der Typen T und B folgende Daten an:

Ladezeit normal 7 Stunden
Entladezeit „ 5 „

Zellentype	T 1	T 2	T 3	T 9	T 18	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6
Kapazität in Amp.-Stdn.	1,25	2,5	3,75	11,25	22,5	37	56	75	93	112
Kapazität in Wattstunden	1,5	3	4,5	13,5	27	44,4	67,2	90	111,6	134,4
Mittlere Entladespannung in Volt	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Ladestrom, normal, in Ampere	0,25	0,5	0,75	2,25	4,5	7,5	11,25	15	18,75	22,5
Ladung in Amp.-Stdn.	1,75	3,5	5,25	15,75	31,5	52,5	78,75	105	131,25	157,5
Ladung in Wattstunden	2,92	5,84	8,76	26,3	52,6	88	131	175	219	263
Entladestrom, normal, in Ampere	0,25	0,5	0,75	2,25	4,5	7,5	11,25	15	18,75	22,5
Gewicht mit Lauge, in kg	0,25	0,28	0,3	0,77	1,2	2,2	2,85	3,52	4,25	5,1
Gewicht der Lauge allein in kg	0,10	0,09	0,08	0,18	0,3	0,46	0,6	0,72	0,93	1,17
Zelleneinbaugewicht in kg	0,29	0,32	0,34	0,88	1,34	2,55	3,2	3,95	4,7	5,6

Vor Beginn der Ladung überzeugt man sich von dem Stand des Elektrolyten und füllt die Zelle — wenn nötig — mit reinem destillierten Wasser bis zur vorgeschriebenen Höhe — 12 mm über Plattenoberkante — auf. Da beim Laden der Zellen eine namhafte Knallgasmenge entweicht, müssen sie häufig mit Wasser aufgefüllt werden. Eine Ergänzung des Elektrolyten durch destilliertes Wasser ist etwa nach jeder zweiten oder dritten Ladung vorzunehmen. Der Wasserverbrauch stellt sich für eine bei Ladung aufgewendete Amp.-Std. auf etwa 0,00015 Liter, für eine bei Entladung erhaltene Amp.-Std. auf etwa 0,0002 Liter.

Die Ansammlung von Knallgas während des Ladungsvorganges in einer geschlossenen Zelle, sowie das häufige Auffüllen mit Wasser läßt sich nach Edison dadurch vermeiden, daß man einen elektrisch geheizten Kontaktkörper in den Gasraum bringt und dadurch die beim Laden entstehenden Knallgasmengen unmittelbar wieder zu Knallgas vereinigt.

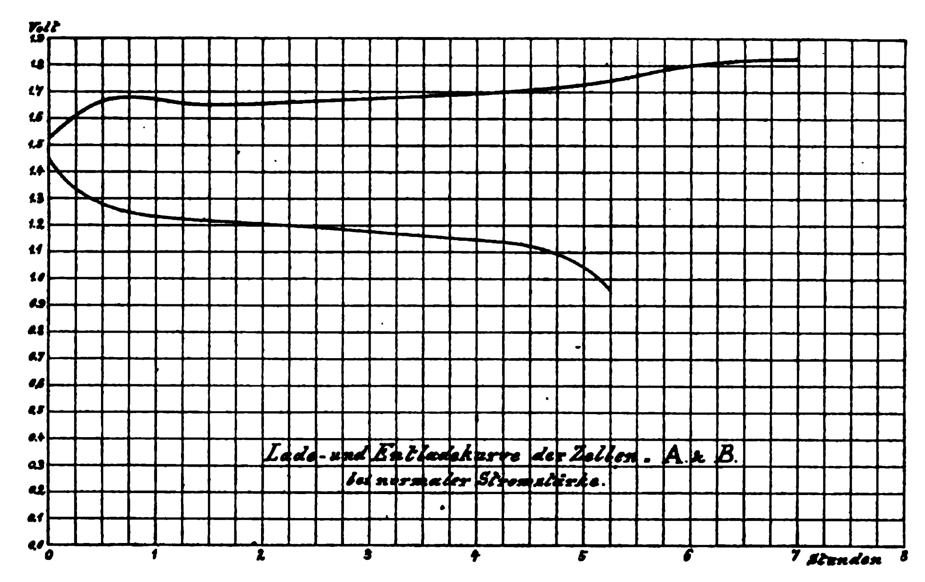
Wenngleich theoretisch nur Wasser verbraucht wird, so findet doch im praktischen Betrieb nach und nach ein Verlust auch an Kaliumhydroxyd statt, da die entweichenden Gase Spuren von Kalilauge mitreißen. Infolgedessen sinkt durch fortgesetztes Nachfüllen destillierten Wassers die Konzentration des Elektrolyten, die anfangs 21 % beträgt. Erst nach Abnahme der Konzentration der Lauge bis unter 16 % macht sich eine Beeinträchtigung der Kapazität der Zelle bemerkbar. Es soll deshalb der Elektrolyt nach etwa 300 Entladungen erneuert werden.

Neben KOH enthält der Elektrolyt auch stets etwas LiOH gelöst, die Taschenzelle der Type F weniger als die Röhrenzelle der Type B.

Fig. 333[1]) zeigt den Verlauf der Lade- und Entladekurve der Zellen Type T, B und A. Nach Abschalten des Ladestromes ist zunächst eine Spannung der unbelasteten Zelle von etwa 1,45 Volt vorhanden, die auf etwa 1,37 Volt unmittelbar nach Einsetzen des Entladestromes abfällt. Nach weiteren 15 Minuten sinkt die Spannung auf etwa 1,23 Volt, um von hier aus während einer gesamten Entlade-

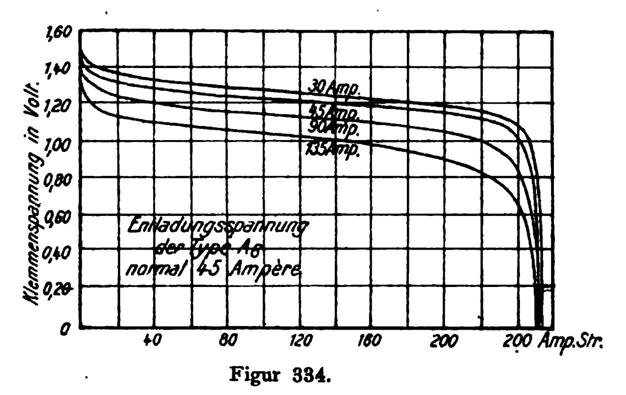
[1]) M. Kammerhoff, a. a. O. S. 45.

zeit von $3^3/_4$ Stunden auf etwa 1,15 Volt abzufallen. Abgesehen von der ersten kurzen Entladezeit von 15 Minuten ist demnach eine Differenz der Entladespannung von etwa $10^0/_0$ vorhanden zwischen Beginn und Ende der Entladung. Diese Entladegrenze wird zwar im normalen Betrieb meistens eingehalten, ihre Unter-



Figur 333.

schreitung bringt jedoch keine Nachteile für den Sammler mit, nur muß dann der Zelle ein entsprechend größerer Ladestrom zugeführt werden. Bei einer völligen, bis zum Nullpunkt erfolgenden Entladung einer Edisonzelle der Type H wird nach dem Erreichen der unteren Entladegrenze von etwa 1,1—1,15 Volt die Zelle bei gleichbleibender Belastung noch etwa 2 Stunden lang Strom abgeben, bevor bei Abfallen der Spannung auf den Nullpunkt völlige Erschöpfung eintritt.



Figur 334.

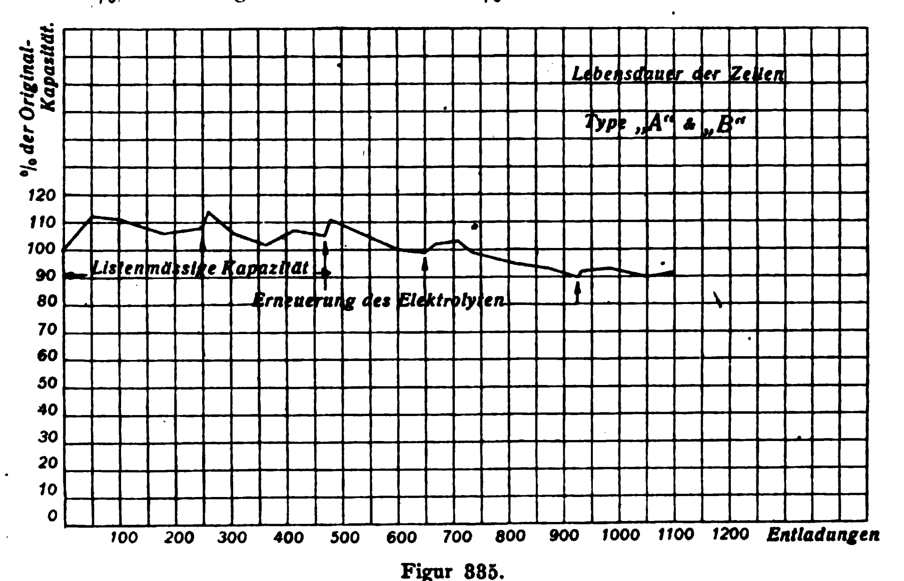
Die Abhängigkeit der Entladungskurve von der Entladestromstärke ist aus der Fig. 334[1]) ersichtlich. Ihre Kurven beziehen sich auf die Type A 6, die normal mit 45 Amp. entladen wird und dabei auf die Spannung von 1 Volt nach der Abgabe von 200 Amp.-Std. gesunken ist; begnügt man sich mit einer Entladungsstromstärke von 30 Amp., so kann man der Zelle etwa 8 Amp.-Std. mehr entnehmen, ohne daß die Spannung 1 Volt unterschreitet; entladet man sie dagegen mit 135 Amp., so ist unter derselben Bedingung nur eine Stromentnahme von 134 Amp.-Std. möglich.

Über die Selbstentladung, die eine Edisonzelle Type O 18 erleidet und die nicht unbeträchtlich ist, gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß:

1) F. Foerster, a. a. O. S. 229.

Zeitraum zwischen Ladung und Entladung	Stärke des Entladestromes in Ampere	Mittlere Entladespannung in Volt	Verlust durch Selbstentladung	
			Amperestunden in Prozent	Wattstunden in Prozent
27	5	1,228	11,3	10,4
64	5	1,176	13,1	16,9
11	20	1,124	9	16,4
34	20	1,075	11,3	50
34	20	1,168	47,5	

Eine Jungnerzelle büßt in den ersten 24 Stunden nach der Ladung 7% ihrer Kapazität ein, in den nächsten 89 Tagen jedoch nur weitere 18%, so daß sie in 3 Monaten insgesamt $^1/_4$ ihrer Kapazität infolge Selbstentladung verliert. Bei 6 Stunden Ladezeit und 4 Stunden Entladezeit beträgt der Stromnutzeffekt dieser Zellen 82%, der Energienutzeffekt etwa 60%.



Figur 335.

Während der Eisensammler in bezug auf Nutzeffekt und Spannung hinter dem Bleiakkumulator erheblich zurückbleibt, ist er ihm in den folgenden Punkten überlegen: Die Kapazität ist von der Stärke des Entladestromes praktisch unabhängig. (Diese günstige Eigenschaft ist der großen Reaktionsfähigkeit der Elektroden zuzuschreiben.) Der Sammler ist sehr unempfindlich, man kann ihn bis zur völligen Erschöpfung entladen, lange Zeit entladen lassen, überladen, stark belasten usw.[1]), ohne ihm einen dauernden Schaden zuzufügen. Er benötigt weniger Wartung als der Bleisammler.

In nahem Zusammenhange mit der geschilderten Eigenschaft steht die hohe Lebensdauer des Edisonakkumulators. Bei den in den Handel kommenden Taschenzellen wird gewährleistet, daß nach 600 Entladungen die Kapazität um weniger als 15% gesunken ist und es ist häufig möglich, einen Eisensammler mehr als 1000mal zu entladen, ohne daß dieser dabei mehr als 10% seiner Kapazität eingebüßt hätte.

Fig. 335 zeigt die Änderung der Originalkapazität mit der Entladungszahl. Für die Erhaltung der Kapazität des Sammlers ist die Verwendung einer sehr

[1]) Vgl. C. W. Bennett und Gilbert, Vortrag, gehalten in der Versammlung der Amer. Elektrochem. Soc. 1913; H. H. Smith, ebenda.

reinen Lauge erforderlich, sowie deren zeitweise, d. h. jährlich ein- bis zweimal erfolgende Erneuerung. Sulfide, Chlor, Sulfat, Nitrat, sowie Kieselsäure sind der Lauge unbedingt fernzuhalten.

Dauernde Beanspruchung der Zelle bei 50° oder noch höherer Temperatur, sowie dauernde Entladungen bis zur Erschöpfung verkürzen die Lebensdauer des Sammlers. Allerdings ist der Energienutzeffekt gerade dann am günstigsten, wenn die Entladung bei 50°, die Ladung bei Zimmertemperatur erfolgt. Unterhalb 12° ist eine starke plötzliche Stromentnahme nicht mehr möglich.

Große Vorteile bietet ferner die Verwendung des in mechanischer Hinsicht so vorzügliche Eigenschaften aufweisenden, verhältnismäßig leichten Stahls statt des schweren, biegsamen und wenig festen Bleis. Sie äußern sich namentlich bei der Konstruktion von Traktionsbatterien, wo kleines Gewicht und Volumen des Sammlers sowie seine Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Blei- und Edisonzellen stellen sich ungefähr gleich teuer, allerdings müssen bei Benützung in Fahrzeugen Bleisammler nach 200 Ladungen erneuert werden, während man beim Edisonakkumulator nur mit einer Erneuerung nach 600 Ladungen zu rechnen hat.

Sehr anschaulich zeigt den Vergleich der Leichtigkeit und Leistungsfähigkeit des Edisonakkumulators einerseits, des Bleisammlers andererseits die folgende von F. Foerster[1]) entworfene Zusammenstellung.

	Edisonakkumulator			Bleisammler			
	Taschenzelle Type H 27		Röhrenzelle Type A 4	der Akkumulatorenfabrik A.-G. Type Kg 285/h 4		von Gottfr. Hagen Type L 110	
	5stünd.	4stünd.	5stündige	5stündige	4stündige	5stünd.	4stünd.
	Entladung		Entladung	Entladung		Entladung	
Kapazität in Amp.-Stdn.	178	175	150	195	183	180	170
Mittlere Spannung in Volt	1,24	1,24	1,2	2,0	2,0	1,96	1,94
Gewicht in kg	8,50		6,05	13		10,9	
Außenmaße in mm . .	102×128×310		66×128×315	66×196×390		93×148×280	
Wattstunden auf 1 kg .	26,0	25,3	29,7	30	28	32,4	30,0
Wattstunden auf 1 l . .	54,5	53,0	67,7	77	71	91,6	8,48

Edisonakkumulatoren werden insbesondere in Nordamerika in größeren Mengen hergestellt, Jungnerakkumulatoren in Schweden; ihre Fabrikation bleibt allerdings gegen die von Bleisammlern ganz wesentlich zurück. Während die letzteren aber eine hohe, nur schwer zu überschreitende Vollendung in den 60 Jahren erreicht haben, die seit Plantés Entdeckung verflossen sind, bietet der erst vor 16 Jahren entdeckte Eisensammler die Möglichkeit einer wesentlichen Vervollkommnung.

III. Praktisch nicht gebrauchte Akkumulatoren.

Keine der zahlreichen vorgeschlagenen Sekundärelemente haben sich außer dem Bleiakkumulator und dem Eisensammler bewährt. Im folgenden seien die bekanntesten, lediglich theoretisches Interesse beanspruchenden Zellen angeführt.[2])

[1]) F. Foerster, a. a. O. S. 230, Vgl. auch die Ausführungen von Strasser (Elektrotechn. Ztschr. 37. 326. 1916) über den leichten Akkumulator.

[2]) E. Hoppe, Die Akkumulatoren für Elektrizität, Berlin 1842; Grünwald, Herstellung und Verwendung der Akkumulatoren, Halle 1894; P. Schoop, Sekundärelemente, Halle 1895; Heim, Akkumulatoren, Leipzig 1897; Peters, Primär- und Sekundärelemente, Leipzig 1897; F. Haber, Technische Elektrochemie, München 1898; W. Bein, Elemente und Akkumulatoren, Leipzig 1908.

23. Saure Sammler.

Hierher kann man zwei leitend miteinander verbundene Zellen, die durch ein Tondiaphragma geschiedene Flüssigkeiten enthalten, so z. B. das Chromsäureelement zählen, wo durch ein Diaphragma die Zinklösung von der Chromsäure getrennt ist und in die letztere eine Platinelektrode taucht. Bei der Stromentnahme wird hier Zink gelöst, andererseits Chromsäure zu Chromisulfat reduziert (siehe Bd. I, S. 464); bei Stromzufuhr sollte sich das Umgekehrte ereignen. Solche Zellen arbeiten jedoch niemals störungslos, schon deshalb nicht, weil das Tondiaphragma unfähig ist, die zwei Flüssigkeiten dauernd auseinander zu halten.

Cailletet und Collardeau[1]) benützten die adsorbierende Wirkung des Platinmohrs auf Sauerstoff und Wasserstoff, um einen Knallgasakkumulator zu konstruieren. Sie füllten Platinmohr in Seidensäckchen, steckten einen Platindraht als Stromzuführung in jedes Säckchen und tauchten die Elektroden in 10%ige Schwefelsäure. Die Wasserstoff aufnehmende Elektrode wurde dreimal schwerer genommen als die andere. Bei gewöhnlichem Druck war die Wirkung dieser Zellen sehr gering. Wenn aber dieser Knallgasakkumulator bei hohem Druck arbeitete, so waren die adsorbierten Gasquantitäten so erheblich, das dauernd wesentliche Stromleistungen durch Entladung erhalten werden konnten. Pro 1 kg Platinmohr wurde bei einem Druck von 580 Atm. eine Kapazität von 56 Amperestunden beobachtet.

Die Spannung des Knallgasakkumulators beträgt im ersten Augenblick 1,8 Volt, fällt bei Stromentnahme rasch auf 1 Volt ab, bleibt hier je nach der Kapazität des Sammlers längere Zeit hindurch konstant und sinkt dann allmählich auf Null.

Iridium verhält sich wie Platin; Ruthenium zeigt das gleiche Aufspeicherungsvermögen, läßt aber den charakteristischen Gang der Spannung vermissen, welchen Platin zeigt. Man beobachtet hier, mit 1,6 Volt beginnend, ein langsames, ununterbrochenes Abfallen der E.K.

Die größte Kapazität läßt sich durch Anwendung von Palladiummohr erzielen. Bei gleichem Druck läßt sich dem Akkumulator mit Palladiummohr die drei- bis vierfache Elektrizitätsmenge entnehmen wie dem mit Platinmohr hergestellten. So wurde z. B. bei 600 Atm. die Abgabe von 176 Amperestunden für je 1 kg Palladiummohr beobachtet.

Solche Knallgasakkumulatoren arbeiten mit einem Nutzeffekt von 95 bis 98%, zeigen jedoch eine nicht unbeträchtliche Selbstentladung.

Nicht ohne Aussicht auf technischen Erfolg erschien eine Zeitlang, insbesondere dank seiner hohen E.K. (2,47 Volt) und seines verhältnismäßig niedrigen Gewichtes, der Zinkbleiakkumulator[2]), welcher aus einer Zink- und einer Bleisuperoxydplatte, ferner aus zinksulfathaltiger Schwefelsäure aufgebaut ist. Die Brauchbarkeit dieses Sammlers scheiterte einerseits daran, daß die Löslichkeit des Bleisulfats, so klein sie auch ist, doch ausreicht, um mit der Zeit einen spurenweisen Bleiabsatz auf dem Zink zu ermöglichen, andererseits daran, daß sich das Zink beim Laden zuweilen in schlecht haftender Form niederschlägt. Die Abscheidung von Blei an der Zinkelektrode hat aber die Ausbildung der kurzgeschlossenen Kette Zink/Schwefelsäure/Blei zur Folge; das Zink löst sich jetzt unter Wasserstoffentwicklung auf und der Sammler ist unbrauchbar geworden, wie übrigens auch im Falle, daß sich das Zink in schlecht haftender Form beim Laden niedergeschlagen hat.

Der Akkumulator von Auer von Welsbach[3]) besteht aus der Kombination Zinkamalgam/Zinksulfat/Cero-Cerisulfat-Kohle. Elektrolyt ist eine schwach saure

---

[1]) Cailletet und Collardeau, C. R. 119. 830. 1873.
[2]) D.R.P. 21174, 1882; 34456, 1885; Amer. Pat. 359877, 401290.
[3]) Engl. Pat. 21566, 1901.



Lösung des Doppelsalzes Cero-Zinksulfat, welches im Gegensatz zu reinem Cerosulfat durch Wasser nicht zu unlöslichen basischen Salzen hydrolysiert wird. Die Elektroden sind durch ein Diaphragma getrennt. Der stromliefernde Vorgang findet hier im wesentlichen durch den Übergang Cero/Ceri statt, an ihm beteiligt sich demnach nur der Elektrolyt und nicht die Elektrodensubstanz. Solche stromliefernde Vorgänge werden sehr bald erschöpft, wenn der Elektrolyt nicht fortwährend bewegt wird, sie müssen deshalb bei der Konstruktion von Akkumulatoren vermieden werden. In beiden erfolgreichen Kombinationen, sowohl im Blei- wie im Eisensammler, verlaufen ja die stromliefernden Vorgänge im wesentlichen innerhalb der Elektroden.

24. Alkalische Sammler.

Als solcher kommt in erster Linie das Lalandeelement in Betracht.[1]) In diesem dienen als Elektroden eine Zinkplatte einerseits, ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferoxydul andererseits, als Elektrolyt etwa 15 $^0/_0$ige Natronlauge. Das Element arbeitet in der Weise, daß Zinkionen vom Zink in die Lösung gehen und hier unter Bildung von Natriumzinkat verbraucht werden, andererseits an der Kathode Kupferoxyd zu Oxydul bzw. Oxydul zu Kupfer reduziert wird. Bei der Ladung wird Zink abgeschieden und das Kupfer oxydiert.

Die E.K. der Zelle ist anfangs etwa 1 Volt und geht im Gebrauch bald auf 0,85 Volt herab; man rechnet bei der Entladung mit einer Klemmenspannung von 0,7—0,8 Volt. Sie ist demnach beträchtlich geringer als die E.K. des Bleisammlers und auch ihr Wirkungsgrad (86,5$^0/_0$) und Nutzeffekt (65$^0/_0$) bleibt hinter dem des letzteren zurück. Demgegenüber steht das sehr geringe Gewicht des Kupfer-Zinksammlers; pro Kilogramm Zellengewicht läßt sich hier etwa die doppelte Energiemenge aufspeichern als im Bleiakkumulator. Für Traktionsbatterien ist aber die Kapazität pro Kilogramm von ausschlaggebender Bedeutung und entsprechend hat es an technischen Bemühungen nicht gefehlt, einen praktisch brauchbaren Kupfer-Zinksammler zu konstruieren.[2])

Edison z. B. stellte die positive Platte aus gepreßtem CuO her, das mit einem Kupferrahmen umgeben war, und stellte sie zwischen zwei amalgamierte, nach unten keilförmig verlaufende Zinkplatten. Solche Zellen hatten zu Beginn eine E.K. von 0,9 Volt, später lange Zeit hindurch die konstante Spannung von 0,75 Volt.

Weshalb die diesbezüglichen Versuche fehlschlugen, sei im folgenden angeführt:

Kupferoxyd ist in Alkalilauge etwas löslich, daher gelangt Kupfer zur Zinkelektrode, wird dort abgeschieden und verursacht dadurch die Ausbildung eines Lokalelements Zink/Lauge/Kupfer und somit die Auflösung des Zinks unter Wasserstoffentwicklung. Kupferoxydul ist wohl in Alkali praktisch unlöslich, daß sich aber beim Laden ausschließlich Kupferoxydul am Kupferpol bildet, läßt sich praktisch nicht realisieren

Man hat auch versucht, die Auflösung des Kupferoxyds mechanisch zu verhindern. So füllte man die Maschen eines erst mit sehr grober, darauf mit feinerer Klöppelung von dünnem Kupferdraht umgebenen starken Kupferdrahtes mit Kupferoxyd, reduzierte dieses und umklöppelte mit Baumwolle. Aus den so erzeugten Drähten wurden positive Platten durch Aufwickeln in einer Ebene hergestellt. Oxydation zerstörte die Baumwollwicklung nach kurzer Zeit, sie hat sich demnach ebensowenig bewährt wie ein Pergament- oder Magnesitdiaphragma.

Auch am negativen Pol traten unüberwindliche Schwierigkeiten auf. Einmal scheidet der Strom aus einer Zinklösung in Alkali niemals alles darin enthaltene

---

[1]) Lalande und Chaperon, Bull. Soc. Chim. **40.** 173; vgl. R. Lorenz, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 308. 1897; F. Foerster, Elektrolyse wässeriger Lösungen, 2. Aufl., S. 197.

[2]) Namentlich hat sich die Akkumulatorenfabrik A. G. Hagen (Elektrotechn. Ztschr. 1895, S. 37) darum bemüht. D.R.P. 68915, 1891.

Zink ab. Je ärmer die Lösung an Zink wird, um so mehr liefert die Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff. Störender als der durch diesen Umstand bedingte geringe Nutzeffekt des Kupfer-Zinksammlers ist die nach kurzer Zeit eintretende Zerstörung der Zinkelektrode. Sie hat nämlich die allen Lösungselektroden gemeinsame störende Eigenschaft, daß bei der Betätigung des Sammlers hauptsächlich der obere Teil der Zinkplatte in Lösung geht, beim Laden wieder das Zink sich hauptsächlich am unteren Teile der Platte niederschlägt. Beim Entladen sinkt nämlich an Zink angereicherte Lösung nach unten, wodurch immer wieder die oberen Teile der Platte leichter in Lösung gehen, und das Umgekehrte gilt für den Entladungsvorgang.

Auch hier versagten die Bestrebungen, diesen Übelständen durch mechanische Rührung, durch Erwärmen des unteren Teiles der Platten, durch Niederschlagen von Quecksilber auf die negative Elektrode u. dgl. zu begegnen.

Die erste Kombination des besprochenen Sammlers stammt von COMMELIN, BAILHACHE und DESMAZURES[1]), die als positive Elektrode stark gepreßtes Kupferpulver nahmen, das mit Pergamentpapier umhüllt war, als negative Elektrode eine Eisenplatte, als Elektrolyten eine alkalische Zinklösung.

Versuche, in dem Kupfer-Zinksammler dadurch eine Verbesserung zu erzielen, daß man das Zink durch Kadmium ersetzte, sind 1887 von W. MOROISON und L. SCHMIDT, sowie 1900 von TH. A. EDISON gemacht worden.[2]) Letzterer hebt hervor, daß man für den Akkumulator nur sehr wenig Natronlauge als Elektrolyten brauche, da dieser an den chemischen Vorgängen bei der Entladung im Gegensatz zur Schwefelsäure des Bleisammlers nicht teilnehme. Doch besitzt diese Kombination höchstens eine E.K. von 0,38 Volt.

Eine höhere Spannung (1,3 Volt) als der Kupfer-Zinksammler hat das aus Quecksilberoxyd und Quecksilber als Kathode, aus Zink als Anode und einem alkalischen Elektrolyten aufgebaute Element.[3])

Die hohe Kapazität der Silberelektrode pro Kilogramm Gewicht verleiht der Kombination Silberoxyd/Kalilauge/Kadmium große Vorteile — dieser Sammler soll auf 1 kg Gesamtgewicht 40—50 Wattstunden liefern, falls ihm 5—10 Watt pro Stunde entnommen werden —, die praktische Anwendbarkeit solcher Zellen scheitert jedoch an den hohen Silberpreisen. Deshalb hat JUNGNER[4]), der auch den eben erwähnten Sammler aufgebaut hatte, die Kombination Nickeloxyd/Kalilauge/Eisen vorgeschlagen, der in den Händen EDISONS zu dem bereits besprochenen gut bewährten alkalischen Sammler ausgebaut wurde. Die Kombination Zink/Alkali/Nickelperoxyd wurde schon früher von T. v. MICHALOWSKI patentiert.[5])

Alkalische Thallium-Thalliumoxyd-Akkumulatoren haben sowohl eine kleinere E.K. als eine geringere Kapazität als der Bleiakkumulator.[6])

Endlich kann man auch trockene Sekundärelemente aufbauen aus Metall-Bleipapierblättern, die mit etwas Seidenzeug beiderseits bedeckt werden und zwischen welche mit etwas Wasserglas angerührtes Bleioxyd gebracht wird.[7])

---

[1]) COMMELIN, BAILHACHE und DESMAZURES, Jahrb. d. Elektrotechn. 1890, S. 29.
[2]) R. GAHL, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 775. 1901.
[3]) ARON, vgl. SCHOOP, Sekundärelemente, III, S. 42, 1895.
[4]) W. JUNGNER, D.R.P. 110210, 113726, 114905.
[5]) D.R.P. 112351; vgl. auch ST. v. LASZCZYNSKI, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 828. 1901; PETERS, Chem. Ztschr. 1. 657. 1901.
[6]) L. JONAS, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 248. 1903; MARSH, Elektrochem. Ind. 1. Nr. 100. 1904.
[7]) ELSTER und GEITEL, Wied. Ann. 19. 489. 1883.



Namenregister.



Sachregister.

